I.

ÜBER

DIE BEIDEN AMINO-CAMPHOLSÄUREN

II.

ÜBER

EINIGE DERIVATE DES CITRONELLALS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

IMMANUEL SPLITTGERBER

AUS WURCHOW (PREUSSEN)

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1906.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0076

I.

ÜBER

DIE BEIDEN AMINO-CAMPHOLSÄUREN

II.

ÜBER

EINIGE DERIVATE DES CITRONELLALS

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

IMMANUEL SPLITTGERBER

AUS WURCHOW (PREUSSEN)

AGAD
BIBLIOTEKA
BERLIN

BASEL

BUCHDRUCKEREI EMIL BIRKHÄUSER

1906.

Genehmigt von der II. Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. *Nietzki* und *Rupe*.

BASEL, den 31. Januar 1906.

DEKAN.

DEM GEDÄCHTNIS

MEINER

MIR UNVERGESSLICHEN LIEBEN

ELTERN

GEWIDMET.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium Abt. II der Universität Basel ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. *Nietzki*

für das Interesse, mit dem er meine Studien verfolgte, und

Herrn Professor Dr. *Rupe*

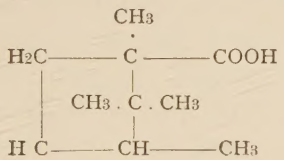
für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für die bewährten Ratschläge, mit welchen er mir bei deren Ausführung stets behülflich war, meinen besten Dank auszusprechen.

I.

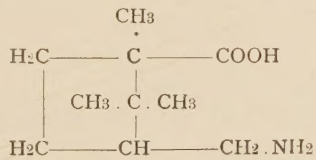
THEORETISCHER TEIL.

Von den beiden Campholsäuren, welche mit den Amino-Campholsäuren nahe verwandt sind und sich von dem dem Campher zu Grunde liegenden Fünfring ableiten, ist die α-Campholsäure[1]) bekannt, die β-Campholsäure nicht.

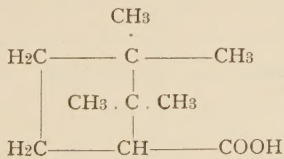
Die α-Campholsäure hat folgende Konstitution:



Davon α-Amino-Campholsäure durch Ersatz eines Wasserstoffatomes durch die Aminogruppe sich ableitend,



Der unbekannten β-Campholsäure dürfte folgende Konstitution zukommen:

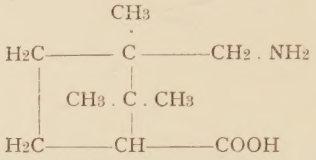


β-Campholsäure.

---

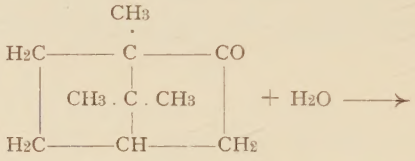
[1]) Delande, Ann. 38. 337 (1841). — Malin, Ann. 145. 201 (1867). — Kachler, Ann. 162. 259 (1872). — Montgolfier, Ann. CH [5] 14. 99 (1878). Errera, Gazz. Chim. 22. I. 205 (1892). — Guerbet, Bull. [3] 11. 426. 610 (1894). — Ann. Chem. [7] 4. 289 (1895). — Haller nnd Blunck, Compt. rend, 130. 376 (1900).

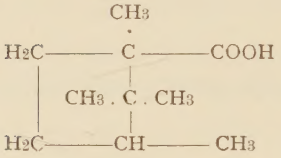
Dann hat die β-Amino-Campholsäure folgende Formel:



β-Amino-Campholsäure.

Die α-Campholsäure[1]) entsteht durch Hydrolyse bei 24-stündigem Erhitzen von Campher mit Natrium und Xylol auf 280° und Behandlung des Reaktionsproduktes mit Wasser.

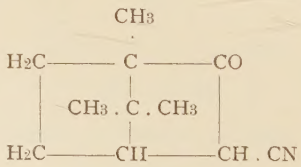




Sie schmilzt bei 105—106°.

Besonders interessant ist die Bildung eines Carboxylderivates der Campholsäure.

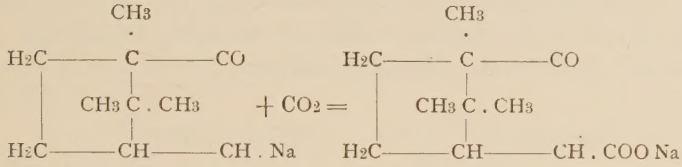
Wenn man auf Natriumcampher Cyan einwirken lässt, so entsteht Cyancampher,[2])



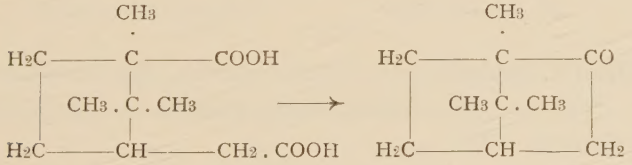
[1]) l. c.

[2]) Haller, Compt. rend. 109. 68. 112 (1889). — Berthelot und Petit, Ann. Ch. [6] 20. 12 (1890). — Bishop Claisen und Linglair, Ann. 281. 351 (1894). — Lapworth, Journ. Soc. 77. 1058 (1900). — Duval, Bull. 25. 953 (1901).

der sich mit Säuren zu Camphercarbonsäure[1]) verseifen lässt, die ziemlich beständig ist. Ebenso bildet sich diese Säure durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumcampher.

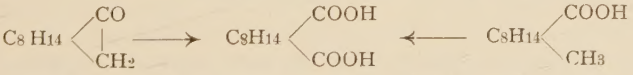


Kocht man Cyancampher aber mit Alkali z. B. mit Kalilauge, so entsteht die Dicarbonsäure, das Carboxylderivat der Campholsäure, die sog. Homocamphersäure.[2]) Bei der trockenen Destillation ihres Calciumsalzes entsteht d-Campher. Dieser Vorgang stellt eine partielle Synthese des d-Camphers dar und spricht dafür, dass die Homocamphersäure ein Abkömmling der Adipinsäure — und nicht wie dies aus früher diskutierten Campherformeln sich ergeben hätte, der Glutarsäure ist, denn er ist der Bildung des Cyclopentanons aus Adipinsäure vollkommen analog.



Homocamphersäure d-Campher

Ebenso wie sich durch Kochen des Camphers mit Salpetersäure Camphersäure bildet, so entsteht auch aus der Campholsäure durch die gleiche Behandlung die Dicarbonsäure.

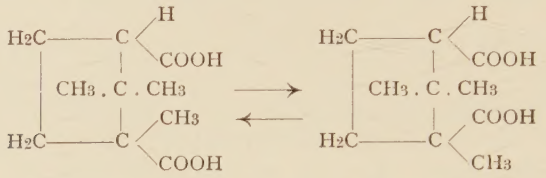


[1]) Baubigny, Ann. Chem. [4] 19. 221. (1870). — Kachler und Spitzler, Monatsh. 2, 233 (1881), Roser Ber. 18. 3. 112 (1885). — Herzberg u. Beckmann, Ber. 22. 915 (1889). — Brühl, Ber. 24. 3382 (1981).

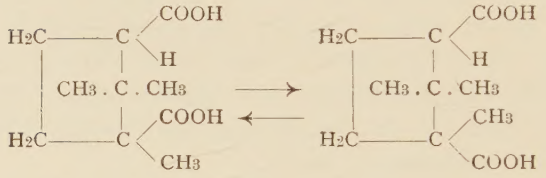
[2]) Haller, Compt. rend. 109. 68. 112 (1889) 122 446 (1896).

Im Ganzen sind 4 optisch aktive Camphersäuren bekannt, je zwei einander als enantiomorphe Modifikationen entsprechende und die beiden dazu gehörigen Racemformen.

Nach der Bredtschen Campherformel, die zwei ungleichartig asymetrische Kohlenstoffatome aufweist, lassen sich die 4 Säuren in folgender Weise erklären:



d-Camphersäure l-Isocamphersäure



l-Camphersäure d-Isocamphersäure.

Die d-Camphersäure[1]), die gewöhnliche, wird aus d-Campher beim Erhitzen mit Salpetersäure gewonnen. Sie hat den Schmelzpunkt 187°.

Sie bildet ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 221°, wenn sie über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird. Dies ist in Benzollösung linksdrehend.

Die l-Camphersäure[2]) entsteht durch die gleiche Oxydation aus dem Matricariacampher (l-Campher) und gleicht in ihren Eigenschaften ganz der d-Camphersäure.

---

[1]) Gerhard und Chiozza, Ann. 87. 294 (1852). — Anschütz Ber. 10. 1884 (1877). — Marsch, Chem. News. 60. 307 (1889). — Brühl, Ber. 24 3736 (1892). — Oddo und Manuelli, Chem. Centralbl. 1897. I. 40. — Auvers, Ber 31. 2112 (1898).

[2]) Chautard, Jb. 1863. 556. — Longuinine, Compt. 107. 624. (1888). — Jungfleisch, Compt. rend. 110. 791 (1890).

Die r-Camphersäure[1]) wird durch Mischen der zu gleichen Teilen gelösten d- und l-Camphersäure erhalten. Sie ist schwerer löslich als die aktiven Componenten.

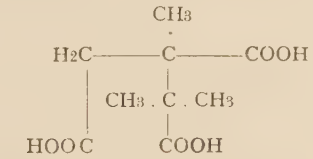
Schmelzpunkt 208°.

Die l-Camphersäure[2]) bildet sich bei längerem Erhitzen von d-Camphersäure mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure im Rohr auf 180°.

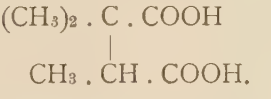
Die d-Isocamphersäure[3]) entsteht auf gleiche Weise aus l-Camphersäure und hat dieselben Eigenschaften.

Durch Vermischen gleicher Teile d- und l-Isocamphersäure wird die r-Isocamphersäure[3]) bereitet, welche bei 191° schmilzt und von allen Camphersäuren am schwersten in Wasser löslich ist. Sie kann auch durch Erhitzen von r-Camphersäure mit Eisessig und Salzsäure dargestellt werden.

Durch Oxydation der gewöhnlichen d-Camphersäure mit Salpetersäure bildet sich Camphoronsäure[4]).



und andere Produkte; mit Chromsäure ebenfalls Camphoronsäure und ferner Trimethylbernsteinsäure.



---

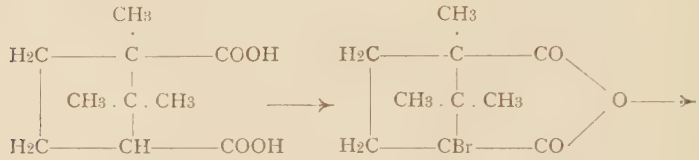
[1]) Chantard, Ann. 127. 121 (1863). — Jungfleisch, Bull. [2] 19. 530 (1873). — Haller, Compt. rend. 104, 68, 105, 66 (1887). — Longuinine, Compt. rend. 107, 624 (1888). — Debierne, Compt. rend. 128, 1112 (1899).

[2]) Wreden, Ann. 163, 328 (1872). — Kachler, Ann. 191, 146 (1878). — Friedel, Compt. rend. 108, 978 (1889). — Marsch, Chem. News 60, 307 (1889). — Jungfleisch, Compt. rend. 110. 792 (1890). — O. Aschan, l. c. Ber. 27. 2001 (1894). — Mahler u. Tiemann, Ber. 28. 2153 (1895). — Auvers u. Schleicher, Ann. 309. 343 (1900).

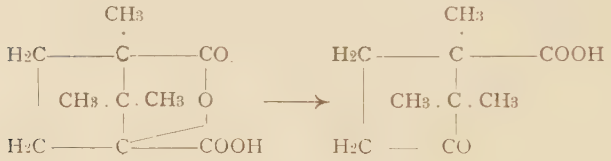
[3]) Jungfleisch, Compt. rend. 110. 792 (1890). O. Aschan. l. c. — Walden l.c.

[4]) Kachler, Ann. 159. 302 (1872); 191. 143 (1878). — Koenigs, Ber. 26. 2337 (1893). — Bredt, Ber. 27. 2092 (1897). — Mahler u. Tiemann, Ber. 28. 2151 (1895).

Als erstes Produkt der Oxydation lässt sich die Camphansäure[1]) betrachten, welche aus Camphersäure durch Behandlung mit Brom und Wasser bereitet wird. Sie ist eine Laktonsäure und ihre Konstitution geht daraus hervor, dass sie sich aus dem Bromcamphersäureanhydrid[2]) beim Kochen mit Wasser bildet. Ihr erstes Oxydationsprodukt ist die Camphononsäure.

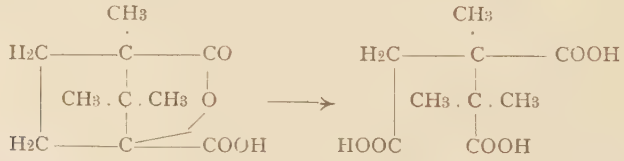


Camphersäure — Bromcamphersäureanhydrid



Camphansäure — Camphononsäure

Mit stärkeren Mitteln — Salpetersäure oder Chromsäure — liefert die Camphansäure die optisch aktive dreibasische Camphoronsäure[3]), die auch direkt aus Camphersäure oder Camphononsäure[3]) bei der gleichen Behandlung gewonnen werden kann.



Camphansäure — Camphoronsäure

[1]) Kachler, Ann. 162, 264 (1872). — Wreden, Ann. 163, 333 (1872). — Fittig, 172, 151 (1873). — Roser, Ber. 18, 3112 (1885). — Fittig u. Woringer, Ann. 227, 1 (1885). — Bredt, Ber. 26, 3048 (1893). — Aschan, Ber. 27, 3506 (1894).

[2]) Bredt, Ber. 27, 2097 (1894).

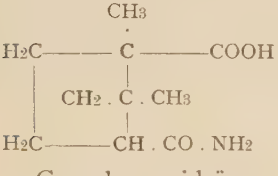
[3]) Lapworth u. Chapmann, Journ. Soc. 77, 446 (1900). — Lapworth u. Lenton, Journ. Soc. 81, 176 (1902).

Die Camphersäure besitzt zwei verschieden gruppierte Carboxyle. Dementsprechend existieren zwei Reihen von solchen Derivaten, bei denen die eine Carboxylgruppe andere Umformungen erfahren hat als die zweite; man unterscheidet deshalb α und β-Derivate.

Neuerdings haben die Campheramidsäuren Bedeutung erlangt wegen ihres eigentümlichen Verhaltens beim Abbau.

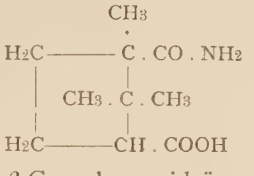
Von der Camphersäure leiten sich zwei Campheramidsäuren[1]) bezw. durch Wasserentziehung zwei Nitrilsäuren ab, die folgenden Formeln entsprechen.

I.

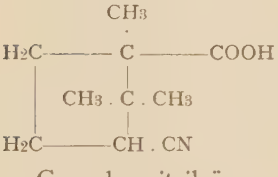


α-Campheramidsäure

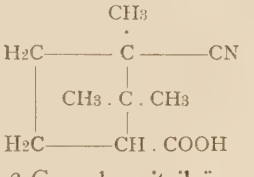
II.



β-Campheramidsäure

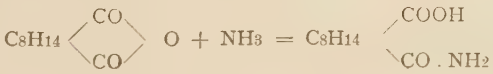


α-Camphernitrilsäure



β-Camphernitrilsäure

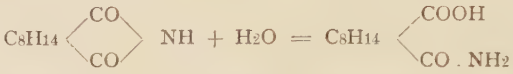
Die α-Campheramidsäure wird durch Erwärmen von Isonitrosocampher mit Salzsäure erhalten. Schmelzpunkt 174—176. Anderseits kann man auch nach einem Verfahren von Auvers und Schnell[2]), von der Camphersäure ausgehend zur α-Campheramidsäure gelangen durch Behandlung von Camphersäureanhydrid mit starkem wässerigen überschüssigem Ammoniak.



[1]) Hoogewerf u. van Dorp, Rec. trav. chim. 14. 252 (1895). — Oddo u. Leonardi, Gazz. chim. 26. I. 409 (1896). — Tiemann, Lemme u. Kerschbaum, Ber. 33. 2953 (1900).

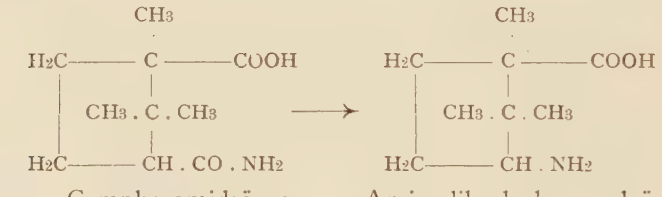
[2]) Auvers u. Schnell, Ber. 26. 1522 (1893).

Die β-Campheramidsäure[1]) entsteht durch einstündiges Erhitzen des Camphersäureimids mit 10%iger Natronlauge. Schmelzpunkt 182—183°.

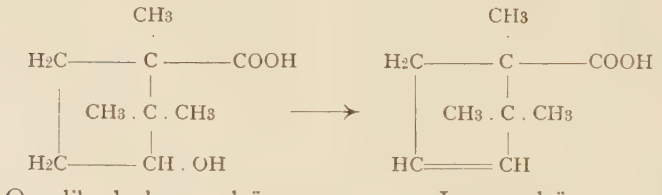


Die Bildung der α-Campheramidsäure aus Isonitrosocampher lässt darauf schliessen, dass ihr die Konstitution der α-Formel zukommt, dann bleibt für die β-Campheramidsäure nur Formel II übrig. Hiermit stehen die Ergebnisse des Abbaus dieser beiden Säuren im Einklang.

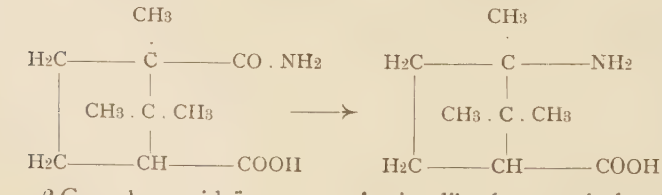
Mit Brom und Alkali liefern die Campheramidsäuren nach der Hofmannschen Reaktion zwei isomere Aminomonocarbonsäuren[2]), welche mit salpetriger Säure zum Teil in Oxysäuren, zum Teil unter Ammoniakabspaltung zu ungesättigten Säuren zersetzt werden.



α-Campheramidsäure — Aminodihydrolauronolsäure



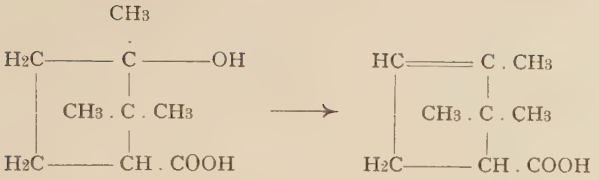
Oxydihydrolauronolsäure — γ-Lauronolsäure



β-Campheramidsäure — Aminodihydrocampholytsäure

[1]) Noyes, Ber. 27. 917 (1894). — Hoogewerf u. van Dorp, Rec. trav. chim. 14. 258 (1895).

[2]) Noyes, Ann. chem. Journ. 16. 307 (1894).

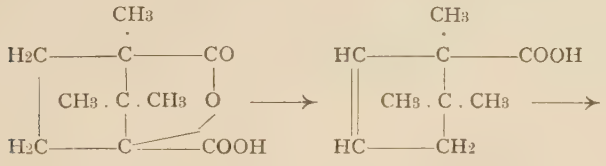


Oxydihydrocampholytsäure α-Campholytsäure

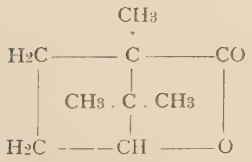
Aus der α-Campheramidsäure entsteht so eine Verbindung, welche γ-Lauronolsäure[1]) genannt wurde.

Sie ist strukturverschieden von der Lauronolsäure, welche durch Destillation der Camphansäure neben Campholakton[2]) gewonnen wird.

Die Bildung der Lauronolsäure aus Camphansäure erklärt sich folgendermassen:



Camphansäure Lauronolsäure



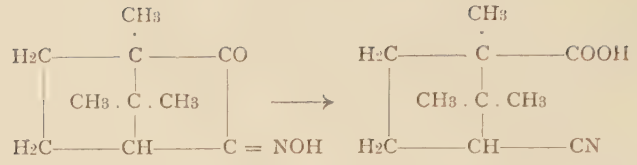
Campholakton

Die Lauronolsäure und die γ-Lauronolsäure lagern sich beim Kochen mit Säuren in das in langen Prismen krystallisierende Campholakton um.

Die Camphernitrilsäure entsteht aus dem Isonitrosocampher, der sich dadurch auszeichnet, dass er sich unter der Einwirkung gewisser Agentien in das Mononitril der Campher-säure umwandelt.

[1]) Tiemann u. Tigges, Ber. 33. 2944 (1900).

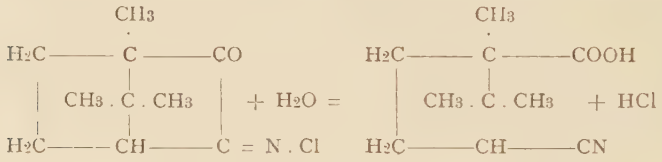
[2]) Fittig u. Woringer, Ann. 227. 6 (1885). — Aschan, Ber. 27. 3504 (1894). — Tiemann u. Tigges, Ber. 33. 2944 (1900).



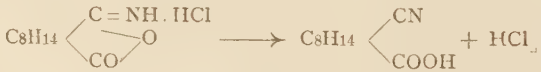
Isonitrosocampher α-Camphernitrilsäure

Die Umlagerung lässt sich nach einem von Tiemann u. Kerschbaum[1]) ausgearbeiteten, von mir im speziellen Teil dieser Arbeit näher beschriebenen und verbesserten Verfahren durch Kochen des Isonitrosocamphers mit Essigsäureanhydrid bewerkstelligen.

In anderer Weise entsteht die Camphernitrilsäure durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid resp. Trichlorid auf Isonitrosocampher nach einer von Oddo und Leonardi[2]) herausgegebenen Vorschrift. Hierbei bildet sich zuerst ein öliges Chlorid, aus welchem bei vorsichtiger Zersetzung mit Wasser unter Salzsäure-Entwickelung α-Camphernitrilsäure entsteht.



Auch aus der schon erwähnten α-Campheramidsäure lässt sich durch Umsetzung mit Acetylchlorid α-Nitrilsäure[3]) gewinnen. Sie geht dabei in ein Zwischenprodukt über, welches Hoogewerf und van Dorp[3]) als α-Camphersäureisoimidchlorid bezeichnet haben.



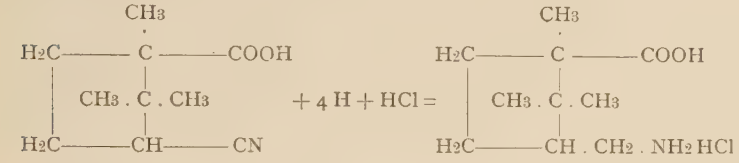
Durch Umlagerung bildet sich hieraus die α-Camphernitrilsäure, die in Ammoniak aufgenommen wird, um dann wieder durch Salzsäure gefällt zu werden.

---

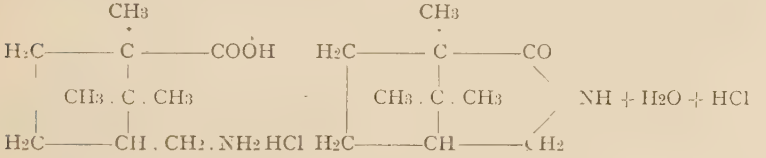
[1]) Tiemann, Lemme u. Kerschbaum l. c.
[2]) Oddo u. Leonardi, Ber. 29, IV, 651 (1897).
[3]) Hoogewerf u. van Dorp, Rec. trav. chim. 14, 262. Centralbl. 1896, I, 155, Ber. 29, Ref. 96—97 (1897).

Auf dieselbe Weise entsteht auch die β-Camphernitrilsäure aus der β-Campheramidsäure.

Durch Reduktion der α-Camphernitrilsäure mit Natrium in alkoholischer Lösung und Einleiten von Salzsäure in diese Lösung haben Oddo und Leonardi[1]) einen Körper in Form büscheliger Nadeln erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 267 bis 268° liegt, und den sie als Chlorhydrat der Amino-Campholsäure bezeichnen.



Bei längerem Erhitzen des letzteren über den Schmelzpunkt hinaus, gewannen sie unter Austritt von Salzsäure und Wasser eine Verbindung von folgender Zusammensetzung:



Da Oddo und Leonardi von dem Chlorhydrat nur ein Platinsalz dargestellt haben, über dessen Analyse die Angaben in der Litteratur fehlen, im übrigen aber weder von dem Chlorhydrat der Amino-Campholsäure noch von deren Schmelzprodukt weitere Analysen gemacht sind, so schien die Arbeit einer Revision dringend nötig.

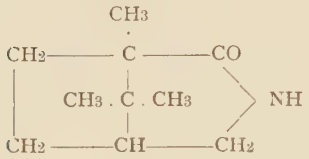
Bei Durchsicht der Litteratur fand ich, dass Tafel und Eckstein[2]) durch elektrolytische Reduktion des Camphersäureimids zwei Körper erhalten haben, welchen die gleiche Zusammensetzung zukommt wie dem Schmelzprodukt der salzsauren Amino-Campholsäure, und dem sie den Namen α- und

[1]) Oddo u. Leonardi, Gazz. chim. 26. I. 409 (1896). — Tiemann, Lemme u. Kerschbaum l. c.

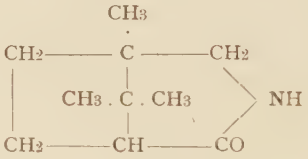
[2]) Tafel u. Eckstein, Ber. 34 III. 3375 (1902).

β-Camphidon erteilten. Die Trennung dieser beiden gelang ihnen durch Überführung in die Pikrate und durch fraktionierte Krystallisation dieser letzteren. Das α-Pikrat ist schwerer löslich und scheidet sich zuerst aus, während in der Mutterlauge β-Pikrat mit etwas α-Pikrat zurückbleibt. Durch wiederholte fraktionierte Krystallisation wird auch das β-Pikrat rein erhalten.

Durch Rückverwandlung der Pikrate in die betreffenden Camphidone mittelst Kaliumcarbonat gelangten sie zu den getrennten Camphidonen und erhielten so ein α-Camphidon vom Schmelzpunkt 230—231° und ein β-Camphidon, welches annähernd den Schmelzpunkt 225° hatte. Diesen beiden Camphidonen erteilten Tafel und Eckstein folgende Formeln:



α Camphidon



β Camphidon

Es schien mir deswegen interessant zu ermitteln, ob der Körper von Oddo und Leonardi identisch sei mit dem α-Camphidon von Tafel, und wie unten gezeigt wird, gelang es mir, auch das β-Camphidon der beiden Forscher synthetisch darzustellen.

Durch Reduktion erhielt ich, wie im speziellen Teil näher erörtert ist, eine salzsaure Amino-Campholsäure von ganz andern Eigenschaften, wie sie von Oddo und Leonardi angegeben werden. Die Säure zeigte den Schmelzpunkt 247 bis 248° im Gegensatz zu der ersteren vom Schmelzpunkt 267—268°. Auch bestand sie nicht aus büscheligen Nadeln sondern aus einem weissen krystallinischen Pulver, welches nicht wie die Säure von Oddo und Leonardi in Ligroin löslich war.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt lieferte sie jedoch einen Körper mit demselben Schmelzpunkt und denselben Eigenschaften wie der von Oddo und Leonardi und

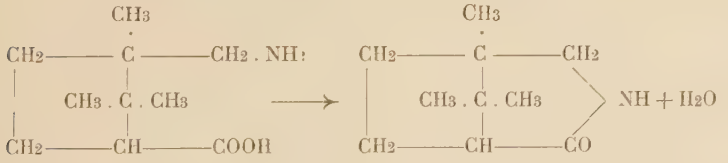
von Tafel dargestellte und von letzterem als α-Camphidon bezeichnete.

Die Herstellung des Chlorhydrates der α-Amino-Campholsäure war indessen mit solchen Schwierigkeiten verbunden, dass ich darauf verzichten musste, noch weitere Derivate dieses Körpers darzustellen, ich schritt deswegen zur Synthese der noch unbekannten β-Amino-Campholsäure.

Sie bildet sich aus der β-Camphernitrilsäure im Wesentlichen auf dieselbe Weise durch Reduktion wie die α-Säure, nur mussten die Versuchsbedingungen etwas abgeändert werden. Wahrscheinlich hängt dies damit zusammen, dass sie mehr basischen Charakter hat als die α-Säure, indem sie sich schwieriger als diese in Alkalien löst.

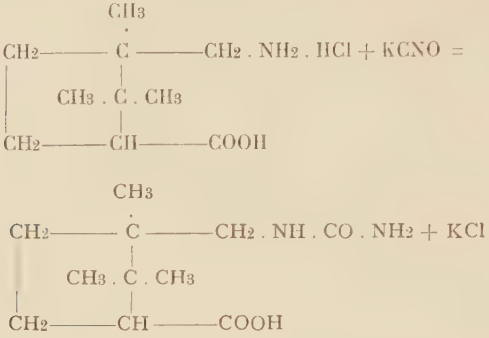
Durch längeres Erhitzen über ihren Schmelzpunkt hinaus bildet sich auch hier ein Ring vom Schmelzpunkt 227—228°, der sich als identisch erwies mit dem von Tafel auf elektrolytischem Wege erhaltenen β-Camphidon vom Schmelzpunkt 225°, wahrscheinlich ist das Tafelsche noch mit Spuren des α-Camphidons verunreinigt und zeigt deshalb keinen höheren Schmelzpunkt.

Man sollte meinen, dass es gelingen müsste, aus dem Chlorhydrat der Amino-Campholsäure die freie Säure zu isolieren (zu diesem Zweck wurde das salzsaure Salz mit Natr. sulfit. versetzt), jedoch entsteht immer Camphidon, ein Zeichen, dass die freie Säure als solche nicht existenzfähig ist und sofort unter Wasserabspaltung in den Ring übergeht.



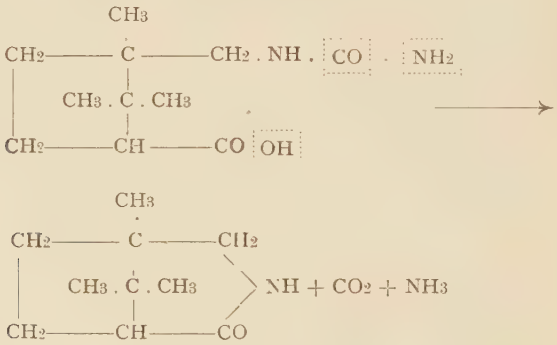
Beim Versetzen der Lösung der salzsauren β-Amino-Campholsäure mit cyansaurem Kali entsteht in der Kälte ein Niederschlag, der aus Camphersäureanhydrid besteht. Es muss hier eine tiefgreifende Oxydation stattgefunden haben, und es dürfte schwer sein, dafür eine Formulierung zu finden.

Wird dagegen die abfiltrierte Lösung kurze Zeit erwärmt und dann mit Salzsäure versetzt, so entsteht ein Harnstoff:

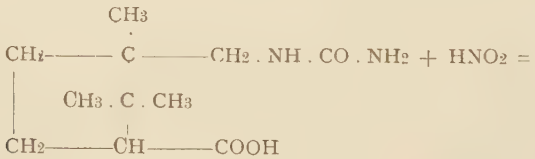


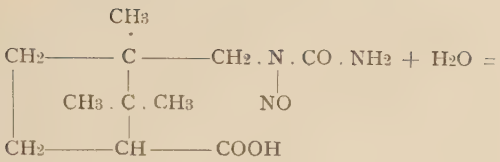
Harnstoff der β-Amino-Campholsäure.

Dieser Körper liefert beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt wieder β-Camphidon, nicht wie man annehmen sollte, eine neue kompliziertere cyclische Verbindung:

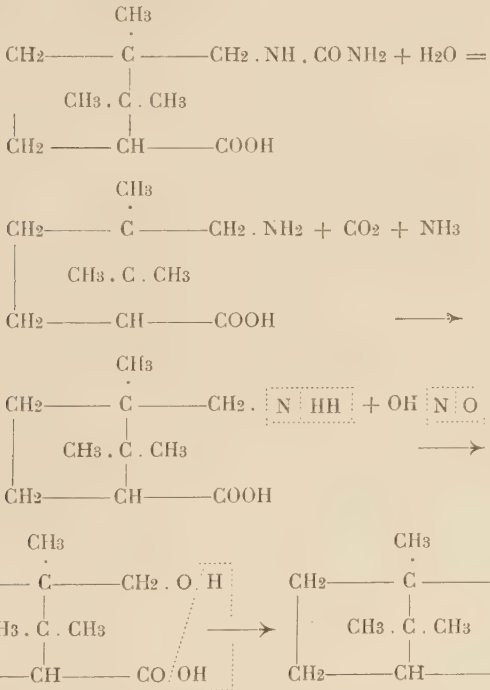


Man sollte glauben, dass aus dem Harnstoff der β Amino-Campholsäure bei Einwirkung von salpetriger Säure ein Nitrosokörper entstände und zwar in folgender Weise:





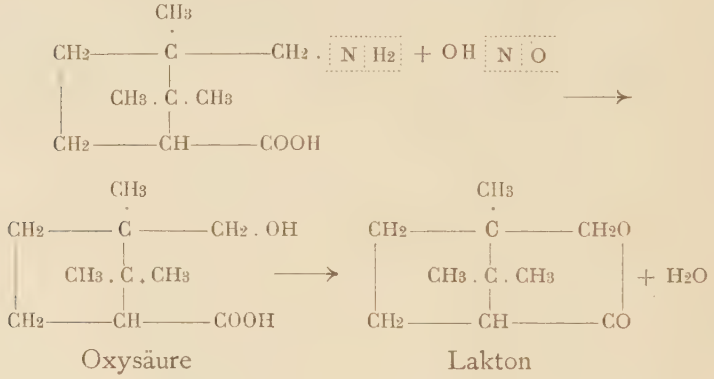
Die Reaktion verläuft jedoch nicht so, sondern ein Teil des Harnstoffes bleibt unverändert, ein anderer Teil wird in das weiter unten beschriebene Lakton umgewandelt, indem sich der Harnstoff der β-Amino-Campholsäure zuerst spaltet, wodurch unter gleichzeitiger Bildung von Kohlendioxyd und Ammoniak intermediär freie β Amino-Campholsäure entsteht. Auf diese letztere wirkt die salpetrige Säure unter Bildung der Oxysäure ein, die als solche nicht beständig ist und sofort Wasser abspaltet und in das Lakton übergeht.



Meine weitere Absicht war, aus der salzsauren β-Amino-Campholsäure die noch unbekannte II. Campholsäure darzu-

stellen. Dies hätte geschehen können durch Ersatz der NH_2 Gruppe durch Wasserstoff. Um dazu zu gelangen, giebt es verschiedene Wege, so z. B. durch Behandlung mit Nitrosylbromid NO Br. Dadurch würde die NH_2 Gruppe durch Br ersetzt werden, und in diesem Bromide hätte man durch Reduktion Br durch H substituieren können.

Ein anderer Weg wäre folgender: Ersatz der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe durch Einwirkung von salpetriger Säure, Ersatz der Hydroxylgruppe in der gebildeten Oxysäure durch Brom beim Behandeln mit Bromwasserstoff und schliesslich Reduktion des Broms zu Wasserstoff. Diesen zweiten Weg schlug ich ein und gelangte dabei bis zur Oxysäure, die aber in freiem Zustande nicht existenzfähig ist (nur in Form von Salzen z. B. des Bariumsalzes), sondern sofort Wasser abspaltet und ein Lakton bildet.



Oxysäure Lakton

Wegen der schlechten Ausbeuten und der mühsamen Darstellung dieses Laktons verzichtete ich auf die weitere Fortführung dieser Arbeit.

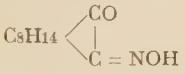
I.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Verbesserungen in den Methoden zur Beschaffung der Ausgangs-Materialien.

Bei der Darstellung der salzsauren α Amino-Campholsäure ging ich vom Isonitrosocampher aus, bei der Gewinnung der salzsauren β-Aminosäure von der Camphersäure resp. dem Camphersäureimid.

Den Isonitrosocampher



bereitete ich nach der von Claisen und Manasse[1]) ausgearbeiteten Methode, die von Basch[2]) in der Weise verbessert wurde, dass er statt des Amylnitrits Aethylnitrit anwandte, wodurch die Ausbeute wesentlich verbessert wurde und auch die Arbeit angenehmer war.

Aus dem Isonitrosocampher wurde nach folgenden Methoden Camphernitrilsäure dargestellt:

1. Methode: Nach einem Verfahren von Tiemann und Kerschbaum[3]) erhitzte ich gleiche Mengen Isonitrosocampher und Essigsäureanhydrid in einem grossen Kolben auf dem Wasserbad, später auf einer Asbestplatte, da die Hitze auf dem Wasserbad zur Einleitung der Reaktion nicht genügte. Der Isonitrosocampher löste sich allmählich, und gleich darauf begann eine heftige Reaktion, während welcher der Kolben vom Feuer entfernt wurde. Hierauf wurde die Lösung in

[1]) Claisen und Manasse, Ber. 26 R 312 (1893). Ann. 273—274, S. 74.

[2]) L. Basch, Dissertation, Basel 1903.

[3]) Tiemann, Lemme und Kerschbaum, Ber. 33. III. 2953 (1900).

Soda aufgenommen und das alkalische Filtrat mit Schwefelsäure angesäuert. Die Camphernitrilsäure fiel in weissen flockigen Massen aus. Aus Wasser umkrystallisiert, bestand die Säure aus farblosen Prismen vom Schmelzpunkt 150 — 151°.

Die Ausbeute nach dieser Methode soll quantitativ sein, ich erhielt jedoch trotz zahlreicher Versuche sehr schlechte Resultate. Das nach dem Erhitzen von Isonitrosocampher und Essigsäureanhydrid erhaltene Reaktionsgemisch löste sich nämlich nicht vollständig in Soda auf. Es löste sich nur ein Teil, und der Rest hatte sich in eine braune harzige, in Soda unlösliche, Masse verwandelt, von welcher die Lösung abfiltriert wurde. Hierdurch wurde die Ausbeute sehr beeinträchtigt, und ich erhielt im günstigsten Fall nur etwa 10%. Erst durch den Umstand, dass sich der unlösliche Teil als Camphernitrilsäure-Anhydrid herausstellte, konnte ich die Ausbeuten günstiger gestalten. Um aus dem Anhydrid wieder die Säure zu gewinnen, wurde der Harzkuchen auf Glas getrocknet und darauf in Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde mit $2^1/_2$ Mol. alkoholischer Kalilauge versetzt und einmal aufgekocht. Sobald jetzt aus einer herausgenommenen Probe durch Zusatz von Wasser nichts mehr herausfiel, wurde Salzsäure bis zur neutralen oder schwachsauren Reaktion hinzugefügt und der Alkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbad verjagt. Schliesslich wurde noch Zusatz von etwas Wasser mit Soda alkalisch gemacht, und dann mit Salzsäure die Camphernitrilsäure ausgefällt. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich die reine Säure.

Auf diese Weise wurden die Ausbeuten wesentlich verbessert, betrugen aber immerhin zusammen höchstens 30%. Sodann war die Zurückgewinnung aus dem Anhydrid wegen des sorgfältigen Trocknens sehr zeitraubend.

Ich versuchte deshalb die Säure nach einem von Oddo und Leonardi[1]) veröffentlichten Verfahren zu erhalten.

2. Methode: Sie beruht auf der Einwirkung von Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid auf Isonitrosocampher.

[1]) Oddo u. Leonardi l. c.

Unter kleinen Abänderungen ging ich in der Weise vor, dass ich 10 gr. Phosphorpentachlorid in einem geräumigen Kolben mit etwas Ligroin versetzte und dann unter stetem Abkühlen und Umschütteln die gleiche Menge Isonitrosocampher in kleinen Mengen allmählich hinzufügte. Nach beendigter Reaktion, die unter Salzsäureentwicklung vor sich ging, wurde die Lösung sehr vorsichtig unter starkem Abkühlen mit Wasser zersetzt. Es bildete sich ein weisser Niederschlag, der in Soda gelöst und mit Salzsäure ausgefällt wurde. Hierdurch wurde sofort eine reine Nitrilsäure erzielt und die Ausbeute war fast quantitativ.

Nach diesem verbesserten Verfahren konnte ich verhältnismässig schnell und leicht zu grösseren Mengen der Nitrilsäure gelangen. Sie diente mir zu Darstellung der salzsauren α-Amino-Campholsäure

$$C_8H_{11}\begin{cases} COOH \\ CH_2\,NH_2\,.\,HCl \end{cases}$$

Die salzsaure Amino-Campholsäure ist zuerst von den italienischen Forschern Oddo und Leonardi[1]) durch Reduktion der α-Camphernitrilsäure in alkoholischer Lösung mit metallischem Natrium gewonnen worden. Nach deren Angaben werden 3 gr Nitrilsäure in 40 gr kochendem Alkohol gelöst und allmählich 4 gr Natrium in die Lösung eingetragen. Darauf wird die Flüssigkeit in Schnee gekühlt, und ein langsamer Strom von Salzsäuregas bis zur sauren Reaktion eingeleitet, um das im Alkoholat befindliche Natrium als Natriumchlorid zu fällen und das salzsaure Salz der Aminosäure zu erhalten. Die durch Filtrieren von Natriumchlorid getrennte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbad eingedampft, und das zurückbleibende salzsaure Salz — mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert, — soll den Schmelzpunkt 268—70° haben.

1. Methode: Ich hielt mich zuerst im Wesentlichen an diese Vorschrift, änderte sie aber nach einigen Versuchen, die sehr schlechte Resultate gaben, in folgender Weise:

[1]) Oddo und Leonardi l. c.

2. Methode: In die Flüssigkeit wurde nach beendigter Reduktion nicht gasförmige Salzsäure eingeleitet, da dieses Einleiten bis zur sauren Reaktion mehrere Tage dauerte, sondern die alkolische Lösung wurde direkt mit Wasser verdünnt und unter Abkühlen verdünnte Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion zugesetzt. Sodann wurde auf dem Wasserbad eingedampft; hierbei bildete sich, sobald die Lösung konzentrierter wurde und der Alkohol verdampft war, eine braune, auf der Flüssigkeit schwimmende Salzhaut. Diese wurde mehrmals abgehoben, und die Lösung schliesslich zur Trockne eingedampft. Die Salzhaut wurde auf Glas einige Zeit an der Luft getrocknet und darauf mit wenig Wasser zur Entfernung des anhaftenden Natriumchlorid angerührt und abgewaschen.

Jetzt wurde sie auf Thon getrocknet, und die trockene Masse mit verdünnter Salzsäure mehrmals angerieben. Hierin löste sich ein Teil, ein anderer blieb ungelöst. Die Lösung wurde auf dem Wasserbad vollständig eingedampft, der Rückstand abermals in Wasser gelöst und nochmals so weit eingeengt, bis sich eben Krystalle ausschieden. Weiter im Vacuum-Exsiccator der Krystallisation unterworfen, wurde dann ein Körper erhalten, der den Schmelzpunkt 230—235° hatte. Der in Salzsäure unlösliche Teil wurde teilweise aus Wasser, teilweise aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, es zeigte sich, dass es zum grossen Teil unveränderte Nitrilsäure war, die nicht reduziert war, sie wurde für neue Reduktionsversuche gebraucht.

Ebenso bestand die zur Trockne eingedampfte Mutterlauge, aus welcher sich die Salzhaut abgeschieden hatte, neben ausgefallenem Natriumchlorid zum grössten Teil aus unveränderter Nitrilsäure, die mit Alkohol ausgezogen wurde.

3. Methode: In der Meinung, dass bei Anwendung von mehr Natrium und weniger Alkohol die Reduktion besser von statten ginge, wurden bei diesem Versuch 5 gr Nitrilsäure in 30 gr Alkohol gelöst und statt des gewöhnlichen Alkohols absoluter angewandt. Sodann wurden zur Ausführung der Reduktion 8 gr Natrium und schliesslich sogar 10 gr und noch

mehr zugesetzt. Hierdurch wurden die Ausbeuten etwas verbessert. Weitere kleine Abänderungen bei diesem Verfahren wurden auch in der Weise getroffen, dass das Natrium der kalten alkoholischen Lösung zugefügt wurde und dass erst dann stärker erwärmt wurde, wenn durch die Reaktionswärme die Flüssigkeit schon ins Sieden gekommen war. Auch goss ich nach beendigter Reduktion zur schnelleren Lösung des Natriumalkoholates zuletzt in die kochende Masse 10 bis 20 ccm Wasser, jedoch änderte dies alles an den Ausbeuten nichts, und diese waren trotz alledem sehr gering.

4. Methode: Da sich nach allen vorherigen Versuchen die Ausbeuten nicht verbesserten, so wandte ich bei dieser Methode mein Hauptaugenmerk darauf, die salzsaure Aminosäure möglichst rein darzustellen, denn selbst durch das häufige Auflösen und Eindampfen war sie nicht ganz von Harz zu befreien. Zu diesem Zweck wurde die schwach salzsaure Lösung der Säure mit frisch bereitetem Kupferoxyd einige Zeit gekocht und dann vom überschüssigen Kupferoxyd abfiltriert. Hierauf einige Zeit eingedampft, wurde die Lösung des Kupfersalzes der salzsauren Aminosäure von dem sich früher ausscheidenden Kupferchlorid getrennt und dann Schwefelwasserstoff eingeleitet, die von Kupfersulfid abfiltrierte Lösung eingedampft und im Exsiccator der Krystallisation überlassen. Dieses Clorhydrat der Aminosäure, mehrmals aus absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther oder Ligroin umkrystallisiert, zeigte schliesslich den Schmelzpunkt 247—48° und war frei von Harz und anorganischer Substanz.

Die Reinigung durch Überführung in das Kupfersalz beruht wohl hauptsächlich darauf, dass durch das ausfallende Kupfersulfid auch alle Harze mitgerissen werden.

Sie bestand aus einem weissen krystallinischen Pulver, in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, in Äther, Ligroin und Benzol unlöslich. Die Säure zeigte mehr basischen Charakter als sauren, da sie in Salzsäure sehr leicht löslich war, in Alkalien sich aber erst nach längerer Zeit löste. Oddo und Leonardi geben an, dass ihre Säure aus Alkohol unter Zusatz von Ligroin umkrystallisiert büschelige Nadeln vom Schmelz-

punkt 268—270° bilde. Weitere Angaben über Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften der Säure fehlen.

Da ausser der des Platinsalzes von Oddo und Leonardi keine Analysen gemacht sind, und auch von dieser die Angaben in den „Berichten" fehlen, so machte ich ausser dieser Bestimmung auch die übrigen Analysen und gelangte zu folgenden Resultaten.

I. 0,1512 Substz.: 0,3028 CO_2, 0,1306 H_2O
II. 0,1525 Substz.: 8,9 ccm N (32°, 746 mm)
$C_{10}H_{20}O_2NCl$ Ber. C: 54,13 H: 9,10 N 6,33
I. Gef. C: 54,61 H: 9,66
II. Gef. N 6,16

Das Chlorplatinat

$$\left(C_8H_{14}\begin{matrix}COOH\\CH_2NH_3\end{matrix}\right)_2 . PtCl_6$$

wurde dadurch erhalten, dass zur konzentrierten wässerigen Lösung des Chlorhydrates der Amino-Campholsäure eine berechnete Menge 20%iger Platinchloridlösung hinzugefügt wurden. Es fiel sofort ein goldgelber Niederschlag aus, der aus Wasser mehrmals umkrystallisiert wurde. Das Salz bestand aus rotgelben Blättchen.

Die Platinbestimmung gab folgendes Resultat:

0,1972 Substz.: 0,0492 Pt
$C_{20}H_{40}O_4N_2PtCl_6$ Ber. Pt 24,85
Gef. Pt 24,95

α-Camphidon $C_8H_{14}\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}NH$

Oddo und Leonardi[1]) hatten die salzsaure α-Amino-Campholsäure längere Zeit über ihren Schmelzpunkt erhitzt und dadurch einen Körper erhalten, welcher den Schmelzpunkt 230—231° hatte. Von mir wurde diese Verbindung in derselben Weise hergestellt, indem ich die Säure in einem weiten

[1]) Oddo u. Leonardi l. c.

Reagenzglas längere Zeit auf dem Ölbad bei einer Temperatur zwischen 260—270° erhitzte. Der grösste Teil sublimierte in den oberen kälteren Teil des Reagenzrohres, während im unteren Teil eine schwarze schmierige Masse zurückblieb. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren des Sublimates aus Wasser erhielt ich einen Körper von demselben Schmelzpunkt.

Das α-Camphidon bestand aus prismatischen Krystallen, die in Wasser schwer löslich waren, leicht löslich dagegen in Alkohol, Essigester, Benzol und Chloroform, in Aceton und Ligroin erst in der Wärme.

Tafel[1]) giebt den gleichen Schmelzpunkt an, ebenso dieselben Löslichkeitsverhältnisse, und er bemerkt, dass von kochendem Ligroin ungefähr 13 Teile zur Lösung nötig seien.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I 0,1658 Substz.: 0,4352 CO_2, ,01548 H_2O
II 0,1426 Substz.: 11,4 ccm N (25° 736 mm)
C 10 H 17 O N Ber. C: 71,78 H: 10,24 N: 8,39
I Gef. C: 71,58 H 10,44
II Gef. N 8,63

Weiter wurde der Körper dadurch identifiziert, dass er ein Pikrat lieferte, das dieselbe Eigenschaft hatte wie das von Tafel erhaltene. Zu diesem Zweck wurde die kalt gesättigte wässerige Lösung des Camphidons mit konzentrierter kalter Pikrinsäurelösung versetzt. Es bildete sich sofort ein gelber Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 190—192° hatte, ebenso wie der von Tafel erhaltene.

Er krystallisierte in gelben Nädelchen, die in Wasser ziemlich schwer, in Alkohol dagegen leichter löslich waren.

Von weiteren Derivaten der α-Amino-Campholsäure wurde wegen seiner so schwierigen und zeitraubenden Darstellungsweise abgesehen, und ich ging zur Darstellung und Untersuchung der salzsauren β-Amino-Campholsäure über.

[1]) Tafel u. Eckstein l. c.

II. Clorhydrat der β-Amino-Campholsäure.

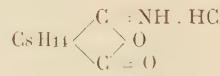
Verbesserungen in der Bereitung des Ausgangsmaterials zur Gewinnung der salzsauren β-Amino-Campholsäure.

Um zu dieser Säure zu gelangen, ging ich von Camphersäureimid aus. Dies bereitete ich mir nach einer Vorschrift von Auvers und Schall[1]), die später von Tafel[2]) genauer ausgearbeitet wurde, in der Weise, dass ich 100 Teile Camphersäure mit 66 Teilen 2s %iger wässeriger Ammoniaklösung im Autoclaven 6 Stunden auf 180° erhitzte und die nach dem Erkalten herausgenommene feste Krystallmasse aus Wasser umkrystallisierte, wobei ich weisse Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 244—245° erhielt. Hieraus wurde weiter nach Angaben von Hoogewerf und van Dorp[3]) und nach einer genauen Vorschrift von Noyes[4]) β-Champheraminsäure $C\,8\,H\,14 \begin{cases} COOH \\ CO.NH_2 \end{cases}$ erhalten.

Ich verbesserte deren Methode in der Weise, dass ich aus dem durch Kochen von dem Camphersäureimid mit Natronlauge erhaltenen Natriumsalz der Aminsäure die Säure durch fraktionierte Fällung mit Salzsäure nach dem Erkalten ausschied. Solange die Lösung nicht mineralsauer wurde, fiel jetzt nur β-Säure aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 180—182° hatte, wogegen die später in mineralsaurer Lösung ausgeschiedene α-Säure den Schmelzpunkt 174—175° zeigte. Auf die Weise wurde also eine Verunreinigung der β-Säure mit der α-Säure vermieden.

Aus dieser Säure soll nach dem von Hoogewerf u. van Dorp in derselben Abhandlung angegebenen Verfahren durch Erwärmen mit Acetylchlorid ein Camphersäureisoimidchlorid

$$C_8H_{14} \begin{cases} C = NH \,.\, HCl \\ \quad > O \\ C = O \end{cases}$$



entstehen, welches beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt.

---

[1]) Auvers u. Schall, Ber. 26. 1522 (1893).

[2]) Tafel u. Eckstein l. c.

[3]) Hoogewerf u. van Dorp, Ber. 29. R. 96 (1897).

[4]) Noyes, Ber. 27. I. 917 (1894).

Bei verschiedenen von mir angestellten Versuchen trat dies jedoch nicht ein, sondern es entstand eine ölige Flüssigkeit, die auch nach längerem Stehen, selbst in der Kälte, nicht fest wurde und beim Eintragen in Ammoniak und späterem Ansäuern keine Nitrilsäure lieferte, sondern unverändert blieb.

Im Laufe der Zeit erkannte ich, dass der Prozess nur in der Kälte glatt verlief. Dabei wurden die Mengenverhältnisse auch anders gewählt. Es wurde 1 Teil Aminsäure mit 2 Teilen Acetylchlorid bei Zimmertemperatur geschüttelt (nicht wie ursprünglich angegeben 1 Teil mit 4 Teilen). Nach kurzer Zeit erstarrte die Flüssigkeit plötzlich zu einem harten Krystallbrei; er wurde ganz allmählich unter Abkühlung in 12%ige Ammoniaklösung eingetragen, wobei jedesmal eine heftige Reaktion unter starker Wärmeentwickelung stattfand. Aus der erkalteten Lösung wurde durch Salzsäure die Nitrilsäure gefällt, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den vorgeschriebenen Schmelzpunkt 109—10° hatte, also einen wesentlich andern wie die α-Säure vom Schmelzpunkt 150—151°.

Salzsaures Salz der β-Amino-Campholsäure.

$$C_8H_{11}\begin{cases}COOH\\CH_2 . NH_2 . HCl\end{cases}$$

Aus der β-Nitrilsäure wurde das Chlorhydrat der β-Amino-Campholsäure zuerst in der bei der α-Säure Methode II und III angegebenen Weise gewonnen, die Ausbeuten waren jedoch auch hier so gering, dass ich bald einen andern Weg einschlug.

1. Versuch: 5 gr Camphernitrilsäure wurden in 30 gr absolutem Alkohol gelöst und allmählich der heissen angeheizten Lösung 8 gr Natrium zugesetzt. Da sich die letzten Spuren des Natriums auch bei längerem Kochen nicht lösen wollten und mit dem schon gebildeten Natriumalkoholat eine breiige schwer bewegliche Masse bildeten, wurde zur vollständigen Lösung etwa 10—15 ccm Wasser hinzugefügt. Darauf wurde die Flüssigkeit mit konzentrierter rauchender Salzsäure unter Abkühlung bis zur schwach sauren Reaktion versetzt (im Gegensatz zu früher, wo verdünnte wässerige Salzsäure oder

gasförmige in Anwendung gebracht wurden); hierdurch schied sich die Hauptmenge des Natriumchlorids sofort aus, von welcher die Lösung abfiltriert und durch Abdampfen vom Alkohol befreit wurde. Es blieb eine bräunlich-gelbe Masse zurück, die mit kaltem Wasser behandelt wurde. Hierin löste sich ein Teil, ein anderer blieb nach dem Filtrieren als unlösliches Harz zurück. Die Lösung wurde eingedampft, und der trockne Rückstand zur Entfernung des Natriumchlorids aus Alkohol unter Zusatz von Äther umkrystallisiert.

2. Versuch: Dieser zweite Versuch wurde in derselben Weise ausgeführt, nur wandte ich statt 30 gr jetzt 40 gr Alkohol an. Hierdurch wurde der Zusatz von Wasser am Schluss der Reduktion unnötig, indem sich das Natrium bei längerem Kochen in Alkohol allein auflöste. Insofern war hierbei schon eine Verbesserung zu beobachten, als sich nicht mehr so viel Harz bildete.

3. Versuch: 5 gr Camphernitrilsäure wurden in einer Lösung von 50 gr Alkohol mit 20 gr Natrium reduziert, wobei dieselben Beobachtungen gemacht wurden

4. Versuch: Die Bedingungen von Versuch III blieben hier dieselben, nur wurde später aus der alkoholischen Lösung nach dem Abfiltrieren vom Natriumchlorid der Alkohol abdestilliert, nicht wie vorher abgedampft. Im Kolben blieb eine ölige bräunliche Flüssigkeit zurück, welche das Chlorhydrat der Aminosäure enthielt. Sie wurde in heisses Wasser gegossen und löste sich hierin bis auf einen geringen schmierigen Rückstand, von welchem sich klar abfiltrieren liess.

Die Lösung wurde ganz zur Trockne eingedampft und der trockne Rückstand mehrmals in absolutem Alkohol unter Zusatz von Äther gelöst, um die letzten Spuren von Natriumchlorid zu entfernen und sodann aus salzsäurehaltigem Wasser umkrystallisiert.

5. Versuch: Dieser und alle folgenden wurden in der gleichen Weise gemacht, nur wandte ich immer mehr Alkohol an, sodass ich von 50 gr auf 60 gr und schliesslich sogar auf

75 gr stieg, denn es zeigte sich, dass der reichlichere Alkoholzusatz den Verlauf der Reduktion einerseits beschleunigte, andrerseits aber auch die Ausbeuten wesentlich verbesserte, — natürlicher Weise immer bei Anwendung von absolutem Alkohol, — sodass die Ausbeute schliesslich 40—50 % der angewandten Nitrilsäure betrug.

Das erhaltene salzsaure Salz der β-Aminosäure bestand in allen Fällen wie das der α-Verbindung aus einem weissen krystallinischen Pulver vom Schmelzpunkt 215—220°. Es war in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol, unlöslich dagegen in Ligroin, Benzol und Äther. In Säuren sehr leicht löslich, löste es sich in Alkalien erst nach einiger Zeit, ein Zeichen, dass es auch basischen Charakter hatte und zwar noch stärker als die α-Säure.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

0,2116 Substz.: 0,4208 CO_2, 0,1698 H_2O

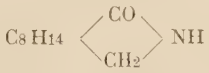
0,1640 Substz.: 9,4 ccm N (20° 740 mm)

$C_{10}H_{20}O_2NCl$ Ber. C 54,13 H 9,10 N 6,33

Gef. C 54,23 H 8,97

Gef. N 6,37

β-Camphidon



Die salzsaure β-Amino-Campholsäure längere Zeit im Ölbad über ihren Schmelzpunkt hinaus erhitzt, spaltete ebenso wie die α-Säure Salzsäure und Wasser ab und lieferte das β-Camphidon. Dies hatte den Schmelzpunkt 227—28° im Gegensatz zu dem von Tafel, welches annähernd den Schmelzpunkt 225° hat. Wahrscheinlich ist das Tafelsche noch mit Spuren von α-Camphidon verunreinigt, die bei der fraktionierten Krystallisation der Pikrate doch noch zurückgeblieben sein dürften.

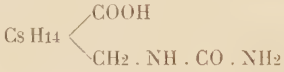
Dass dies wirklich der Körper war, wurde dadurch bewiesen, dass es dasselbe Pikrat vom Schmelzpunkt 135—136° lieferte, wie das von Tafel auf elektrolytischem Wege dar-

gestellte, weshalb auch keine Analyse davon gemacht wurde. Es bestand ebenso wie das α-Camphidon aus prismatischen Krystallen, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aber aus langen hexagonalen Säulen, die in Wasser schwer, in Alkohol, Benzol, Chloroform und Essigester leicht löslich waren. Von Aceton und Ligroin wurde es in der Wärme gelöst.

Versuch zur Isolierung der freien Amino-Campholsäure.

Nachdem ich so zur salzsauren Aminosäure und zum Camphidon gelangt war, lag mir daran, die freie Aminosäure selbst zu isolieren. Zu diesem Zweck wurde die konzentrierte wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit festem überschüssigem Natr.sulfit versetzt, es schied sich ein weisser Körper aus, den ich für die freie Säure hielt, es stellte sich aber heraus, dass es Camphidon war, da es denselben Schmelzpunkt hatte und auch ein Pikrat von demselben Schmelzpunkt gab. Dies war ein Beweis dafür, dass die freie Säure als solche nicht existenzfähig ist, sondern sofort Wasser abspaltet und einen Ring, das Camphidon, bildet.

Harnstoff der β-Amino-Campholsäure.



10 gr der Säure wurden in Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure in der Kälte gelöst und mit mol. Mengen cyansaurem Kali, etwa 4 gr oder auch etwas mehr, versetzt. Es bildete sich sofort ein krystallinischer Niederschlag, jedoch so wenig, dass damit kaum die Reaktion beendigt sein konnte. Die davon abfiltrierte Lösung, einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt, gab nach dem Erkalten, mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt, unter Kohlensäureentwickelung einen weissen Niederschlag in grösserer Menge. Dieser löste sich leicht in Soda und Natronlauge auf, während der erste Körper darin unlöslich war. Zur Reinigung wurde der ganze Niederschlag mit Sodalösung angerieben, um etwa beigemengte Mengen der ersten Verbindung zu entfernen, filtriert und nochmals mit Salzsäure gefällt.

Darauf, verschiedene Male aus Wasser umkrystallisiert, wurde der Schmelzpunkt 203—204° festgestellt.

Es war der Harnstoff, der aus farblosen prismatischen Krystallen bestand, die in Wasser verhältnismässig schwer löslich waren, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, unlöslich dagegen in Äther, Benzol, Ligroin und Chloroform.

Die Analyse des Harnstoffes gab folgendes Resultat:

0,2026 Substz.: 0,4310 CO_2, 0,1562 H_2O

0,1616 Substz.: 17,7 ccm N (18° 744 mm)

C_{11} H_{20} O_3 N_2 Ber. C 57,83 H 8,33 N 12,25

Gef. C: 58,01 H 8,62 N 12,37

Der zuerst ausgefallene Körper, welcher verschiedene Male aus Wasser umkrystallisiert wurde, war Camphersäureanhydrid denn er zeigte den Schmelzpunkt 218—219° und behielt diesen auch beim Mischen mit aus Camphersäure dargestelltem Camphersäureanhydrid. Eine Erklärung für die Bildung bei diesem Vorgang lässt sich jedenfalls nur schwer finden.

Ebenso wie ich durch Schmelzen der salzsauren Aminosäure zum Camphidon gelangte, glaubte ich auch hier aus dem Harnstoff einen Ring erhalten zu können. Zu diesem Zweck wurde der Harnstoff längere Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt. Das Schmelzprodukt, aus Wasser umkrystallisiert, zeigte aber wieder den Schmelzpunkt des β-Camphidons, auch bestätigte der Schmelzpunkt eines Gemisches mit diesem, dass es β-Camphidon war.

Ich hatte also das β-Camphidon auf verschiedene Art und Weise drei Male bekommen.

1. Aus der salzsauren Amino-Campholsäure direkt unter Salzsäure- und Wasserabspaltung.
2. Beim Versetzen der salzsauren Aminosäure mit Natriumsulfit.
3. Aus dem Harnstoff der Aminosäure.

Einwirkung von salpetriger Säure auf den Amino-Campholsäure-Harnstoff.

1. Methode:

Um ein Nitrosoprodukt des Harnstoffes zu erhalten, wurde dieser in wenig Sodalösung gelöst und 2 Mol. Natriumnitrit, in Wasser gelöst, hinzugesetzt. Diese Lösung, in verdünnte Salzsäure eingetragen, ergab einen gelblich weissen Körper, der nach dem Abwaschen und Absaugen zwischen 60—70° sich zersetzte. Er löste sich leicht in Alkohol, Aceton und Essigester, war aber unlöslich in Äther, Ligroin, Benzol und Chloroform. Er liess sich weder aus einem dieser Lösungsmittel noch einem Gemisch derselben krystallisieren, da er sich entweder zu leicht oder überhaupt nicht löste und aus einem Gemisch immer ölig ausschied.

Mit Wasser gekocht, zersetzte er sich, und das nach dem Erkalten ausgeschiedene Zersetzungsprodukt hatte keinen festen Schmelzpunkt, sondern zerfiel wieder zwischen 150 bis 160°.

In Soda löste er sich und liess sich nach vorsichtigem Zusatz von Säure wieder ausfällen. Wiederum besass er keinen Schmelzpunkt, sondern es begann bei 70° eine Zersetzung, die bei 120° erst vollkommen vollendet war.

2. Methode:

Derselbe Versuch, in der Weise eingerichtet, dass Harnstoff in verdünntem Aceton gelöst wurde und hierzu mol. Mengen Natriumnitritlösung unter Abkühlung zugesetzt wurden, ergab als Endprodukt unveränderten Harnstoff.

3. Methode:

1 Mol. Salzsäure wurde zu der Lösung von 1 Mol. Harnstoff und 1 Mol. Natriumnitrit hinzugegeben; dabei wurde der Harnstoff aber nicht verändert.

4. Methode:

Ein nochmaliger Versuch, auf die Art ausgeführt, dass 3 gr Harnstoff, in Soda gelöst, mit mol. Mengen Natriumnitrit versetzt und in diese in Eis stehende Lösung Salzsäure eingetragen wurde, führte zu einem Körper, der nach dem Ab-

waschen und Trocknen den Schmelzpunkt 150—152° hatte. Dieser, aus Wasser umkrystallisiert, schmolz bei 184—185°. Jetzt verschiedene Male in Soda gelöst und wieder ausgefällt und dadurch von immer noch anhaftendem Öl befreit, entstand wieder unveränderter Harnstoff, ein Zeichen, dass die salpetrige Säure in der Weise gewirkt hatte, dass ein Teil des Harnstoffes in das weiter unten beschriebene Lakton übergeführt war, welches die ölige Verunreinigung hervorrief, ein anderer Teil unverändert geblieben war. Hierfür sprach auch der Umstand, dass dem angeblichen Nitrosoharnstoff immer ein intensiver charakteristischer Laktongeruch anhaftete.

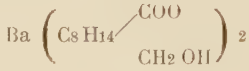
β-Oxycampholsäure und ihr Lakton.

β Oxycampholsäure Lakton

2 gr. salzsaure β-Amino-Campholsäure wurden in möglichst wenig Wasser unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Salzsäure gelöst und dieser Flüssigkeit tropfenweise molekulare Mengen Natriumnitritlösung hinzugefügt, bis Jodkaliumstärkepapier gebläut wurde. Jetzt wurde so lange am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erwärmt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfand, worauf ausgeäthert wurde. Der Ätherauszug mit trocknem Natriumsulfat einige Zeit getrocknet, hinterliess nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels ein dickes gelbes Öl. Dies wurde mit frisch bereiteter Bariumhydroxydlösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt und einige Zeit gekocht. In die erkaltete Lösung wurde so lange Kohlendioxyd eingeleitet, bis kein Bariumcarbonat mehr ausfiel und darauf die abfiltrierte Lösung bis zum Erscheinen einer Salzhaut eingedampft. Von dieser wurde nochmals abfiltriert, und die Flüssigkeit weiter eingedampft. Es hinterblieb ein gelbliches Öl, welches nochmals in wenig Wasser gelöst und im Exsiccator der Krystallisation überlassen wurde. Der Rückstand bildete eine gelbe, feste lackähnliche Masse, die sich zu einem fein krystallinischen Pulver zerreiben liess, welches in Wasser sehr leicht löslich war.

Ein gleicher Versuch, welcher nur in der Weise abgeändert wurde, dass das nach dem Eintragen des Natriumnitrits ausgeschiedene Öl mit Wasserdampf übergetrieben wurde, um dann ausgeäthert und in der gleichen Weise behandelt zu werden, ergab dasselbe Resultat.

Es war das Bariumsalz der Oxysäure, die in Form dieses Salzes beständig ist.



Eine Barytbestimmung des Satzes ergab folgendes Resultat:

0,2412 Substz.: 0,1101 $BaSO_4$

$C_{20}H_{34}O_6Ba$ Ber: Ba 27,07

Gef. Ba 26,87

Lakton der Oxycampholsäure

Zur Gewinnung des Laktons wurde das Bariumsalz mit Salzsäure versetzt, das Lakton schied sich als gelbliche ölige Flüssigkeit aus. In Äther aufgenommen, über trocknem Natriumsulfat getrocknet, und im Vacuum der Destillation unterworfen, destillierte sie bei 143—145°/16 mm. Am Schluss der Destillation stieg die Temperatur im Kolben schnell höher, und jetzt sublimierte der Rest der Flüssigkeit in den Hals des Kolbens und setzte sich als feste Krystallmasse dort fest und verstopfte sogar das seitliche Abflussrohr. Dieses Sublimat wurde als Camphersäureanhydrid erkannt, das sich wahrscheinlich in der Weise gebildet hatte, dass die salpetrige Säure in der Wärme, besonders bei der Wasserdampfdestillation, oxydierend gewirkt und die Aminosäure zum Teil in Camphersäure übergeführt hatte, woraus sich dann weiter das Anhydrid bildete.

Auch das übergegangene Lakton war noch stark mit Camphersäureanhydrid verunreinigt, das sich krystallinisch ausschied.

Um ein reines Lakton zu erzielen, änderte ich den Versuch in der Weise, dass ich das Erwärmen der Reaktionsflüssigkeit ganz vermied und das Natriumnitrit in die Lösung der salzsauren Amino-Campholsäure, die Tage lang mit der Turbine gerührt wurde, langsam zutropfen liess. Der das Lakton enthaltende Ätherauszug wurde dann zur Bindung überschüssiger salpetriger Säure mit Natriumbicarbonatlösung geschüttelt und das Lakton nach dem Abdestillieren des Äthers im Vacuum destilliert.

Es destillierte schliesslich bei 121—122° und 12 mm und bildete eine hellgelbe schön terpenartig riechende Flüssigkeit, welche in Wasser unlöslich, dagegen in Alkohol und Äther leicht löslich war. In Soda löste es sich weder in der Kälte noch beim Erwärmen, dagegen war es in Natronlauge beim Erwärwen löslich,

Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

0,2408 Substanz: 0,6284 CO_2, 0,2068 H_2O

$C_{10}H_{16}O_2$ Ber: C 71,38 H 9,59

Gef: C 71,16 H 9,61.

Zusammenstellung der Resultate.

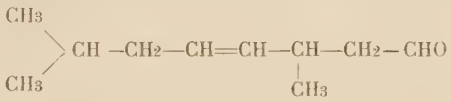
1. Durch Reduktion der α-Camphernitrilsäure und nachfolgende Einwirkung von Salzsäure entsteht das Chlorhydrat der α-Amino-Campholsäure.
2. Dies spaltet beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt Wasser und Salzsäure ab, und es bildet sich α-Camphidon.
3. Aus der β-Camphernitrilsäure wird durch dieselbe Reduktion und weitere Behandlung wie bei der α-Säure die salzsaure β-Amino-Campholsäure erhalten.
4. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt entsteht das β-Camphidon.
5. Die salzsaure β-Amino-Camphersäure giebt mit Natriumsulfit keine freie Säure sondern wieder Camphidon.
6. Bei Einwirkung von cyansaurem Kalium auf das Chlorhydrat der β-Aminosäure in der Kälte scheidet sich Camphersäureanhydrid aus.
7. In der Wärme setzt sich die salzsaure β-Amino-Campholsäure zu einem Harnstoff um.
8. Dieser liefert, einige Zeit über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wieder β-Camphidon.
9. Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf den Harnstoff bildet sich kein Nitrosoharnstoff, sondern der Harnstoff bleibt zum Teil unverändert, zum Teil entsteht Lakton.
10. Bei der Behandlung des Chlorhydrates der β-Amino-Campholsäure mit Natriumnitrit bildet sich die Oxycampholsäure.
11. Diese spaltet, da sie in freiem Zustande nicht existenz fähig ist, sofort Wasser ab, und es entsteht das Lakton.

I.

THEORETISCHER TEIL.

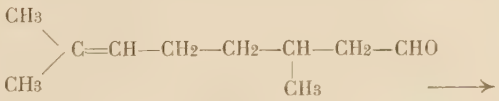
Die Konstitution des Citronellals, welches den aldehydischen Bestandteil vieler natürlicher Öle bildet und besonders wegen seiner Beziehungen zu gewissen im Rosenöl vorkommenden Verbindungen allgemeines Interesse beansprucht, ist erst in neuerer Zeit durch Abbau vollständig klargelegtworden.

Die Zusammensetzung C10 H18 O und der Aldehydcharakter waren zwar schon seinem Entdecker Dodge[1]) bekannt, der in der Meinung, dass es sich bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in Isovaleriansäure spalte, folgende Formel aufstellte



(= β-Methylisobutylallylacetaldehyd).

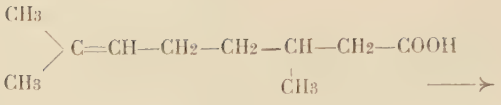
Semmler[2]) baute das Citronellal auf oxydativem Wege weiter ab. Er führte es in die zugehörige Säure, die Citronellasäure über und oxydierte letztere vorsichtig mit Permanganat. Die hierbei zunächst entstehende Dioxydihydrocitronellasäure wurde darauf mit Chromsäuregemisch behandelt, wodurch Aceton und Methyladipinsäure entstehen. Semmler glaubte dem Citronellal folgende Konstitution zulegen zu können.



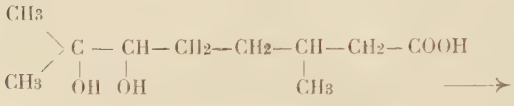
Citronellal

[1]) Dodge, Ann. chem. Journ. 11.456 Ber. 23 R 175 (1890).

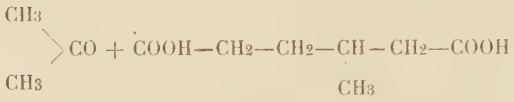
[2]) Semmler. Ber. 26, 2254 (1893).



Citronellasäure

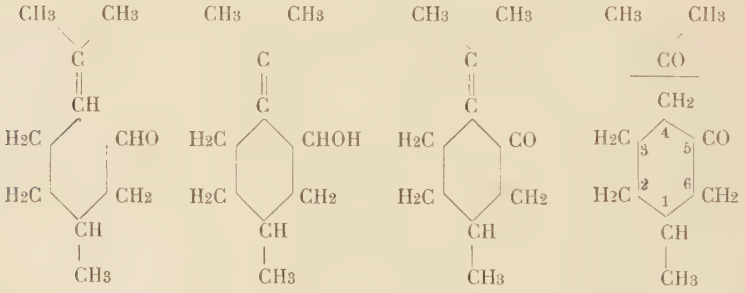


Dioxydihydrocitronellasäure



Aceton β-Methyladipinsäure

Tiemann und Schmidt[1]) oxydierten später das Citronellal direkt mit verdünnter Permanganatlösung und erhielten auch Aceton und β-Methyladipinsäure und traten deshalb für dieselbe Formel ein. Tiemann bestätigte dies noch weiter dadurch, dass er das Citronellal durch Kochen mit starken Säuren wie Essigsäureanhyzdrid in einen cyclischen sekundären Alkohol, das Isopulegol überführte und hieraus das zugehörige Keton, das Isopulegon herstellte. Dies giebt ebenso wie das isomere Pulegon bei der Hydrolyse Aceton und Methyl 1. cyclohexanon 5.



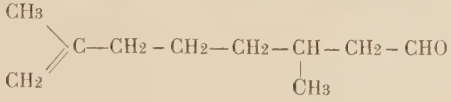
Citronellal Isopulegol Isopulegon Methyl 1. cyclohexanon 5.

Die Richtigkeit dieser Citronellalformel ist zuerst von Barbier und Leser[2]) angefochten worden, die auf Grund des

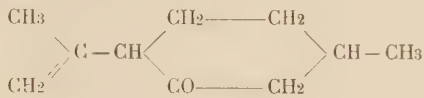
[1]) Tiemann und Schmidt Ber. 29. 908 (1896) Ber. 34, 2981 (1901).

[2]) Barbier und Leser, Compt. rend. 124 ,1308 (1897).

Überganges des Citronellals in Menthoglycol annehmen zu müssen glaubten, dass die Doppelbindung sich an einer andern Stelle befände und sich für folgende Konstitution entschieden.



Im Jahre 1899 zeigten denn Harries und Röder[1]), dass dem Isopulegon folgende Konstitution zukomme,



da mit Hydroxylamin ein normales Oxim sich bildet im Gegensatz zum Pulegon, welches damit ein Additionsprodukt liefert und durch Reduktion in bimolekulare Körper umgewandelt wird.

Es verhält sich also nicht wie ein $\alpha\beta$ ungesättigtes Keton, die Doppelbindung muss also von der Ketongruppe aus in $\beta\gamma$Stellung stehen, was durch obige Formel ausgedrückt wird. Hiermit steht auch die Tatsache in Einklang, dass durch schwach alkalische Reagentien Isopulegon in Pulegon[2]) übergeht, d. h. die Doppelbindung aus der $\beta\gamma$- zu der $\alpha\beta$-Stellung wandert. Man kann also aus der Konstitution des Isopulegons einen Schluss rückwärts auf die des Citronellals ziehen, und bei diesem auch die Gruppe $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!\!\!> C-$ annehmen, da es nicht wahrscheinlich ist, dass sich die Doppelbindung bei der Kondensation umlagert.

Harries und Schauwecker[3]) unternahmen es, durch frühere Untersuchungen auf dieses Gebiet zurückgeführt, noch einmal die Lage der Doppelbindung durch Oxydation mit Permanganat in Acetonlösung zu bestimmen. Sie stellten, vom Citronellaldimethylacetal ausgehend, ein Dioxydihydrocitronellalacetal dar, welches durch weitere Oxydation mit Chromsäure

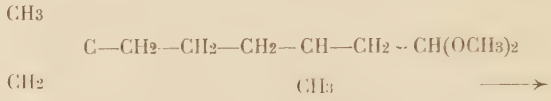
---

[1]) Harries und Röder, Ber. 32, 3357 (1899).

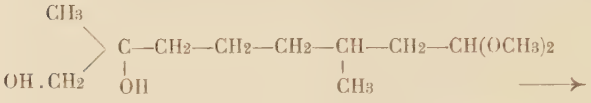
[2]) Tiemann, Ber. 30, 29 (1897).

[3]) Harries und Schauwecker, Ber. 34, 2981 (1901).

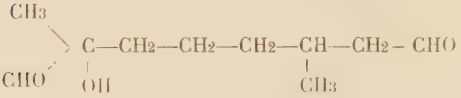
und Eisessig unter Verlust eines Kohlenstoffatomes in ein Ketoaldehyd übergeht, was sich nur mit der Annahme erklären lässt, dass im Citronellal eine endständige Methylengruppe vorhanden ist.



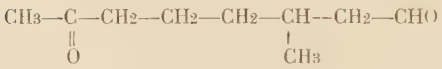
Citronellaldimethylacetal



Dioxydihydrocitronellalacetal.

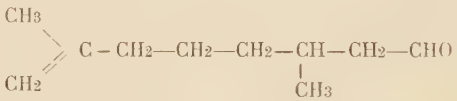


Zwischenprodukt?



Ketoaldehyd.

Da nun dem Citronellalacetal die obige Konstitution zukommt, so darf auch dem Citronellal folgende Formel zugesprochen werden



denn es ist nicht anzunehmen, dass bei der Acetalisierung eine Umlagerung der Doppelbindung stattfindet.

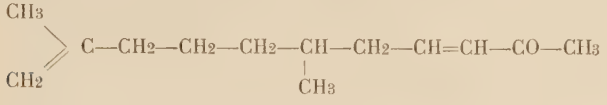
Wenn nun auch diese Untersuchungen mit aller Schärfe dargetan haben, dass dem Citronellal obige Konstitution zukommt, so bleiben doch einige Widersprüche in den Eigenschaften dieser Körperklasse unaufgeklärt, und hieraus sich herleitende Einwände unwiderlegt.

Tiemann[1]) hat zuerst Citronellalaceton dargestellt und versucht, damit einen Ringschluss zu erreichen, dies ist jedoch nicht möglich gewesen.

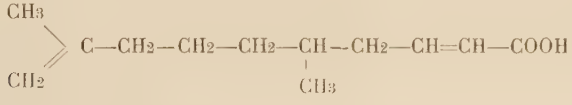
[1]) D. R. P. Nr. 75128 (Zusatz zum Jononpatent Nr. 73089.)

Ebenso haben Rupe und Lotz[1]) einige Kondensationen mit Citronellal ausgeführt, sie haben ebenfalls das Citronellalaceton bereitet, um einerseits den Einfluss nachzuweisen, den der Eintritt des Komplexes mit Doppelbindung und Ketogruppe auf das Drehungsvermögen des Citronellals ausüben würde, andrerseits aber um Citronellidenessigsäure zu gewinnen und, von dieser ausgehend, zu cyclischen Verbindungen zu gelangen.

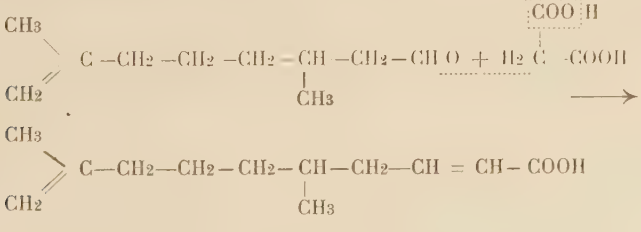
Die Kondensation des Citronellalacetons



kann sowohl mit Barytwasser als auch mit verdünnten Alkalien ausgeführt werden, nach dem letzten Verfahren ist jedoch die Ausbeute besser und das Produkt leichter zu reinigen.



Citronellidenessigsäure bildet sich nach der von Döbner[2]) modifizierten Synthese beim Erwärmen von Citronellal und Malonsäure unter Anwendung von Pyridin als Kondensationsmittel, wobei zuerst eine Dicarbonsäure entsteht, die aber schon bei Wasserbadtemperatur Kohlensäure abspaltet und in Citronellidenessigsäure übergeht



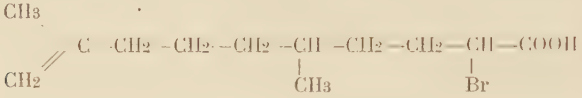
welches eine wasserklare dicke Flüssigkeit vom Siedepunkt 175,5—177,5° unter 14 mm Druck darstellt.

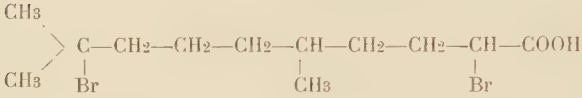
[1]) Rupe und Lotz, Ber. 26, III. 2797 (1903).

[2]) Döbner, Ber. 33. 2140 (1900).

Die Citronellidenessigsäure liefert als zweifach ungesättigte Säure bei Behandlung mit wässerigem Bromwasserstoff ein Monobromid, indem der Bromwasserstoff sich wahrscheinlich an die Doppelbindung in der α-β-Stellung anlagert, da diese wegen der benachbarten Carboxylgruppe bedeutend reaktionsfähiger ist.

Mit Eisessig-Bromwasserstoff entsteht ein Dihydrobromid.

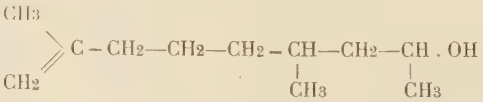
I. 

II. 

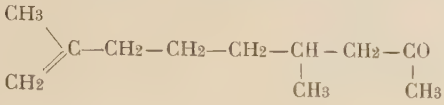
Man sollte erwarten, dass durch Reduktion des Dihydrobromides infolge Bromwasserstoffabspaltung oder bei Behandlung mit alkoholischem Kali eine cyclische Säure entstände, dies tritt jedoch nicht in dem erwarteten Masse ein, da auf der einen Seite immer wieder ungesättigte Säure zurückgebildet wird, und so ein Gemisch von reduzierter und ungesättigter Säure, auf der andern Seite aber bei Einwirkung von alkoholischem Kali wieder Citronellidenessigsäure entsteht.

Beim Kochen von Citronellidenessigsäure mit 10%iger oder 50%iger Schwefelsäure oder mit Essigsäureanhydrid bilden sich zwar Anteile eines höher siedenden Körpers, da der Siedepunkt dieser Fraktionen aber nur wenige Grad höher liegt als der der Citronellidenessigsäure, so ist es auch hier nicht möglich, die cyclische Säure zu isolieren.

Da diese früheren Versuche nicht den gewünschten Erfolg hatten, so wurden weitere Arbeiten in derselben Richtung mit einem aus dem Citronellal von meinem Kollegen Herrn Schlochoff und mir neu dargestellten sekund. Alkohol dem „sekundären Trimethyloktenalkohol“

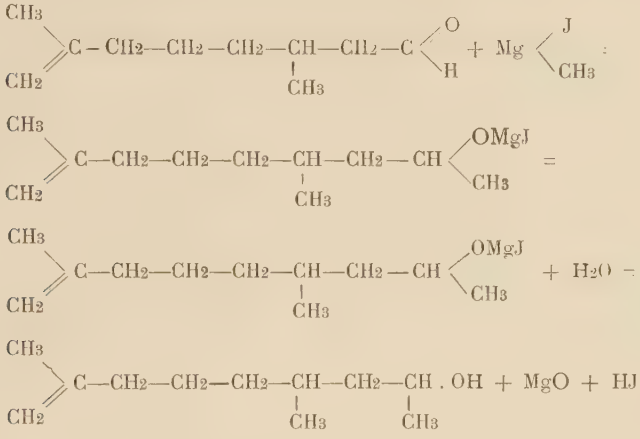


und ebenso auch mit dem weiter von mir daraus oxydierten Keton



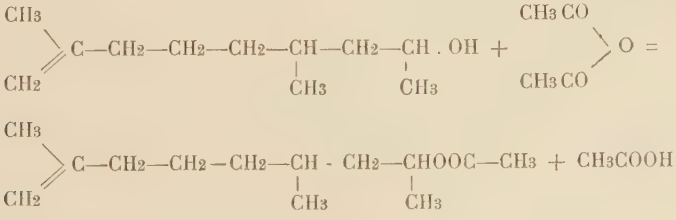
gemacht.

Der sekundäre Trimethyloktenalkohol bildet sich aus dem Citronellal mit dem Grignardschen Reagenz nach folgender Gleichung:

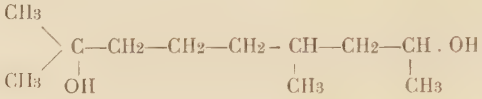


Das Magnesiumhalogenalkyl $Mg \langle \begin{matrix} J \\ CH_3 \end{matrix}$ lagert sich zuerst an das Citronellal an, und aus diesem Additionsprodukt entsteht auf Zusatz von Wasser neben Magnesiumoxyd und Jodwasserstoff der sek. Trimethyloktenalkohol, welcher eine CH_3 Gruppe mehr besitzt als das Citronellal.

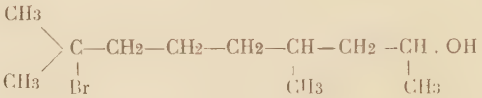
Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid liefert der sek. Alkohol ein Acetat



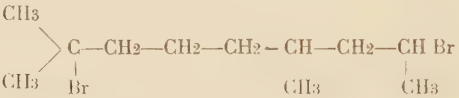
Wird er mit Schwefelsäure in verschiedenster Konzentration gekocht, so sollte er Wasser abspalten und eine cyclische Verbindung liefern. Dies scheint jedoch nicht der Fall zu sein, vielmehr lagert sich Wasser an die Doppelbindung an, und dadurch entsteht ein Glycol von folgender Zusammensetzung:



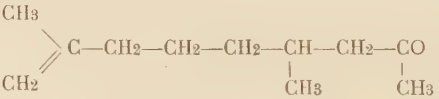
Mit Bromwasserstoff giebt der sek. Alkohol sowohl ein Monobromid



indem der Bromwasserstoff sich an die doppelte Bindung anlagert, als auch bei Behandlung mit stärkerem Bromwasserstoff ein Dihydrobromid, indem hierbei auch Brom an Stelle der endständigen OH Gruppe tritt.



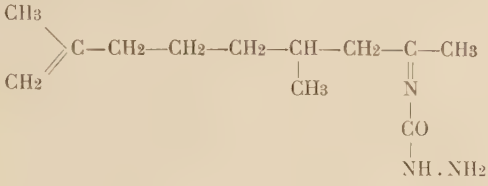
Aus dem sek. Trimethyloktenalkohol entsteht durch Oxydation mit Chromsäure das zugehörige Keton



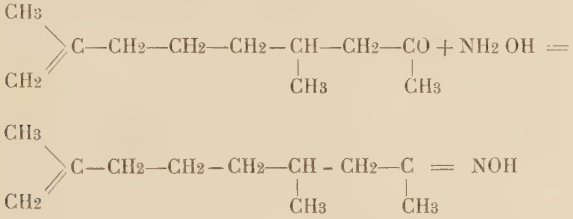
2 6 dimethyl – 1 . 2 – nonen – 8 – on.

Wie sich vielleicht erwarten liesse, sollte dies zur Ringbildung geeignet sein, jedoch giebt auch hier ein länger andauerndes Kochen mit Essigsäureanhydrid oder 20 %iger Schwefelsäure negative Resultate, und das Keton bleibt ganz unverändert.

Das Keton liefert keine Bisulfitverbindung, sein Phenylhydrazon ist ölig, dagegen entsteht mit Semicarbazid ein krystallisiertes Semicarbazon



und mit Hydoxylamin ein flüssiges Oxim

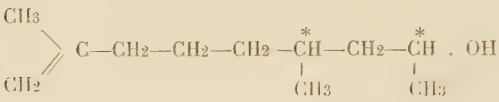


das durch Destillation unter vermindertem Druck leicht rein erhalten werden konnte.

II.

EXPERIMENTELLER TEIL.

Sekundärer Trimethyloktenalkohol.



In einem geräumigen mit Rückflusskühler versehenen Rundkolben wurden 100 gr trockner absoluter Äther mit 12 gr trocknem Magnesiumpulver gemischt und sodann der Kolben derart in einem mit Wasser und Eis gefüllten Kübel angebracht, dass er sich bequem aus der Kühlflüssigkeit herausheben und wieder hineinsenken liess. Durch einen oben am Rückflusskühler befestigten Tropftrichter wurden der ätherhaltigen Flüssigkeit tropfenweise 58 gr Methyljodid hinzugefügt. Hierbei trat zuerst keine Reaktion ein, sie musste erst durch schwaches Erwärmen eingeleitet werden. Dann aber gestaltete sich bei langsamer Zugabe des Methyljodides die Reaktion sehr regelmässig, so dass die Lösung nur wenig gekühlt zu werden brauchte.

Nach Beendigung dieses Prozesses wurde die jetzt gelblich aussehende Flüssigkeit, in welcher am Boden des Kolbens noch etwas unzersetztes Magnesium übrig geblieben war, eine Stunde der Ruhe überlassen und hierauf unter starker Abkühlung 60 gr Citronellal sehr langsam hinzugesetzt. Die ersten Tropfen verursachten eine heftige Reaktion, allmählich begann die Flüssigkeit aber regelmässiger zu sieden, und gegen Schluss konnte man das Citronellal etwas schneller eintropfen lassen. Jetzt wurde die Lösung 2 Stunden bei Seite gestellt und darauf unter steter Abkühlung mit schwefelsäurehaltigem Wasser

bis zur klaren Lösung versetzt und ausgeäthert. Der Ätherauszug, mit Sodawasser gewaschen und über Kaliumcarbonat getrocknet, gab nach dem Abdestillieren des Äthers bei mehrmaliger Destillation im Vacuum eine bei 104—105° und 10 mm siedende farblose Flüssigkeit, welche einen angenehm rosenartigen Geruch hatte. Dies war der sekundäre Alkohol des Citronellals, dessen Ausbeute 50 gr betrug.

Eine Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1156 Substanz: 0,3286 CO_2, 0,135 H_2O

$C_{11}H_{22}O$ Ber. C 77,55 H 13,04

Gef. C 77,51 H 13,06

Die Polarisation ergab folgendes:

$$d\frac{20}{4} = 0{,}8578 \quad \alpha_{D_{20^0}} = + 28{,}3' = 0{,}471^0$$

$$[\alpha]_{D_{20^0}} = + 0{,}549^0$$

Zieht man in Betracht, dass das Citronellal selbst

$([\alpha]D + 12^0\ 30')$

also stärker dreht, so konnte der starke Abfall der Drehung in diesem neuen Derivate befremdlich erscheinen, indessen lässt sich dafür sehr leicht eine Erklärung finden. Durch die Umwandlung des Aldehydes in einen sekundären Alkohol mit Hilfe von Grignards Reagenz ist ein neues asymetrisches Kohlenstoffatom zu den bereits vorhandenen hinzugefügt worden.

Die Sterne in der Formel bezeichnen die beiden asymetrischen Kohlenstoffatome. Bezeichnen wir das bereits im rechtsdrehenden Citronellal vorhandene mit + A, so nennen wir das zweite B, und dieses kann nun sowohl als + B als auch als — B auftreten. Es können deswegen zwei neue optisch isomere Formen sich bilden.

$$+ A + B \text{ und } + A - B$$

welche keine Spiegelbildisomeren sind, da die beiden asymetrischen Komplexe strukturell verschieden sind. Von diesen beiden möglichen Formen hat sich nun offenbar, wie das in solchen Fällen schon oft beobachtet worden ist, nur die eine Form

gebildet und zwar die Form + A — B, in welcher also die Rechtsdrehung des einen durch die Linksdrehung des andern Komplexes sehr herabgedrückt wird.

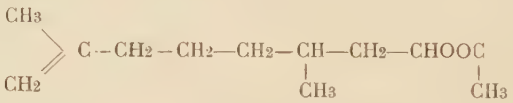
Bei der Behandlung des sekundären Alkohols mit Eisessig und Bromwasserstoff lagerte sich in der Kälte der Bromwasserstoff an die doppelte Bindung unter Bildung eines Monobromides.

Beim Erhitzen im Rohr entstand ein Dihydrobromid. Die Analysen von diesen beiden Verbindungen ergaben 3 % Brom zu wenig. Es waren beides dunkelbraune schwerflüssige Öle, die nicht weiter zu reinigen waren, sodass die Analysen keine besseren Resultate geben konnten.

Essigsäure-Ester des sek. Trimethyloktenalkohols.

Der Alkohol wurde mit mol. Mengen Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Produkt wurde in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Die Destillation gab neben wenig Vorlauf eine bei 120—123°/14mm siedende Fraktion, die bei abermaliger Destillation den konstanten Siedepunkt 118,5/14 mm besass. Die Flüssigkeit war farblos und hatte nur einen schwachen an Trimethyloktenalkohol erinnernden Geruch.

Die Analyse zeigte, dass es das Acetat war.



0,1814 Substanz: 0,488 CO_2, 0,1848 H_2O

$C_{13}H_{24}O_2$ Ber. C 73,51 H 11,41

Gef. C 73,36 H 11,40

Versuche, aus dem Alkohol Wasser abzuspalten zur Darstellung einer cyclischen Verbindung.

1. Der Alkohol wurde mit Zinkchlorid längere Zeit gekocht, darauf mit Wasser verdünnt und ausgeäthert und fraktioniert. Die Fraktion gab einen bei 104—105°/10 mm siedenden Körper, mithin war es unveränderter Alkohol.

2. 7 gr Alkohol wurden mit krystallisierter Oxalsäure bei 140—150° im Ölbad 2½ Stunden erhitzt. Das Reaktionsgemisch blieb über Nacht stehen und wurde nach dem Verdünnen mit Wasser ausgeäthert. Auch hierbei wurde unveränderter sekundärer Trimethyloktenalkohol zurückgewonnen.

3. Der gleiche Versuch wurde mit wasserfreier Oxalsäure gemacht. Dabei hinterblieb nach dem Abdestillieren des mit Soda gewaschenen Äthers ein dickes, harzartiges, gelbbraunes Öl, welches nicht destilliert wurde.

4. Der sekundäre Alkohol wurde mit Schwefelsäure verschiedener Konzentration behandelt. Es wurden zwei neben einander gehende Versuche in der Weise gemacht, dass der Alkohol das eine Mal in konz. Schwefelsäure unter Eiskühlung eingetragen wurde; bei dem andern Versuch wurde die Lösung des Alkohols in konz. Schwefelsäure längere Zeit auf 70° erwärmt. Beide Methoden gaben hochsiedende Öle, die sich nicht destillieren liessen.

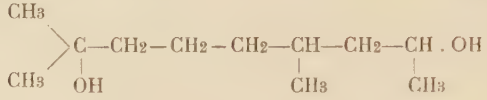
Glycol: 2 . 6 . 8 trimethyl-oktan - 2 . 8 - diol.

Bei einer Reihe von Versuchen wurde der Alkohol einerseits mit 20 %iger Schwefelsäure und der zur Lösung nötigen Menge Äthylalkohol, andrerseits mit 10 %iger Schwefelsäure und Äthylalkohol 2 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Die Reaktionsgemische, von denen der Äthylalkohol abdestilliert wurde, mit Wasser verdünnt und unter Eiskühlung alkalisch gemacht, gaben nach dem Ausäthern bei der Destillation 5 gr aus einem Gemische von Glycol mit unverändertem Alkohol und 3 gr einer konstant bei 140°/14 mm siedenden Flüssigkeit.

Eine bessere Ausbeute wurde dadurch erzielt, dass der Oktenalkohol mit 10 %iger Schwefelsäure und Äthylalkohol 5½ Stunden gekocht wurde. Neben etwas unverändertem Alkohol ging jetzt ein bei 144—145°/14 mm siedender Körper über. Dieser bestand aus einem farblosen dicken Öl, welches vollständig geruchlos war.

Von allen möglichen andern ähnlichen Versuchen lieferte dieser die besten Resultate.

Wie die Analyse ergab, hatte sich bei diesem Prozess nicht Wasser abgespalten, sondern vielmehr Wasser an die doppelte Bindung angelagert, so dass ein Glycol entstanden war



Die Analyse gab folgendes Resultat:

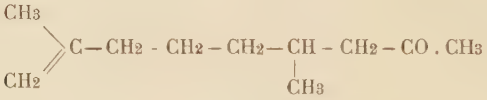
0,1712 Substanz: 0,44 CO_2, 0,1931 H_2O

$C_{10}H_{24}O_2$ Ber. C 70,13 H 12,86

Gef. C 70,09 H 12,62

In der Meinung durch Wasseranlagerung bezw. Abspaltung zu einer cyclischen Verbindung zu gelangen, wurde das Glycol mit 25 %iger Schwefelsäure vermischt und dann mit Wasserdampf übergetrieben. Das nach dem Ausäthern erhaltene Destillat erwies sich jedoch als unveränderter Trimethyloktenalkohol, also scheint es unmöglich, auf solche Weise unter Wasserspaltung bezw. Anlagerung eine cyclische Verbindung herzustellen.

2.6 dimethyl-1.2-nonen-8.on



Um den sek. Alkohol in das zugehörige Keton zu verwandeln, benutzte ich als Oxydationsmittel Chromsäure.

1. Einer Lösung von 20 gr Kaliumbichromat, 15 gr Schwefelsäure in 66 gr Wasser, die sich in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben befand, wurden allmählich 10 gr Trimethyloktenalkohol unter häufigem Schütteln zugesetzt. Dabei wurde die Temperatur zuerst auf 30°, später auf 50° gehalten. Bei dieser und bei der schliesslich bis auf 80° erhöhten Temperatur wurde die Flüssigkeit fast einen ganzen Tag lang erwärmt und dabei oft durchgeschüttelt. Die abgekühlte Lösung wurde ausgeäthert, und der Ätherauszug mit Wasser und Sodalösung gewaschen. Nach dem Trocknen des Äthers mit Calciumchlorid wurden bei der Destillation

unter vermindertem Druck zwei Fraktionen erhalten, zuerst eine bei 95—98°/12 mm übergehende und dann eine bei 102 bis 104° destillierende. Das erstere war unreines Keton, letzteres jedoch unveränderter Alkohol.

Um das Keton zu reinigen, wurde versucht, eine Bisulfitverbindung herzustellen und aus dieser das Keton rein zu erhalten. Zu dem Zweck wurde das Keton mit der dreifachen Menge Natriumbisulfitlösung, teils mit teils ohne Ätherbeimengung längere Zeit geschüttelt, es bildete sich aber keine Bisulfitverbindung.

Ebenso wurde in anderer Weise versucht, ein Phenylhydrazon zu gewinnen, um aus diesem reines Keton zu erhalten. Dazu wurde die alkoholische Lösung des Ketons mit einer konzentrierten wässerigen Lösung von molekul. Mengen salzsauren Phenylhydrazin und festem Kaliumacetat in molekul. Menge versetzt und noch soviel Alkohol hinzugefügt, dass alles gelöst war. Diese Lösung, mehrere Tage hindurch der Ruhe überlassen, gab nur schmierige ölige braune Massen.

Um zu einem festen Phenylhydrazon zu gelangen, wurde nochmal ein Versuch in der angegebenen Weise gemacht, nur wandte ich statt des reinen Phenylhydrazins das salzsaure p. Bromphenylhydrazin an, welches sonst meistens sehr gut krystallisierende Körper liefert. Jedoch erhielt ich auch hier nur schmierige Produkte. Verschiedene Versuche, diese aus den bekannten Lösungsmitteln, entweder aus solchen allein, oder aus Mischungen zwei verschiedener wie Alkohol und Ligroin, Alkohol und Wasser etc. umzukrystallisieren, waren erfolglos, und da es sich hierbei hauptsächlich darum handelte, das Hydarzon in fester Form zu erhalten, um es zur Reinigung des Ketons zu verwenden, so wurde von weiteren Versuchen abgesehen.

Da eine Reinigung auf diese Weise nicht möglich war, wurde das Keton durch häufige Destillation gereinigt, sodass es schliesslich bei 93—94°/11 mm destillierte. Die Verluste waren bei diesen verschiedenen Destillationen jedoch so gross, dass diese Versuchsbedingungen auch nicht den gewünschten Erfolg hatten.

2. Bei dieser Methode wurde das Schütteln dadurch vermieden, dass die Reaktionsflüssigkeit durch ein Rührwerk in Bewegung gesetzt wurde, wobei die Temperatur innerhalb derselben Grenzen gehalten wurde wie bei den oben erwähnten Versuchen. Das Verfahren erwies sich jedoch auch als unzweckmässig, da bei dem Rühren in dem offnen Becherglas sich ein grosser Teil des gebildeten Ketons verflüchtigte, selbst wenn die Erwärmung ziemlich schwach war.

3. Hierbei richtete ich mein Hauptaugenmerk darauf, den Trimethyloktenalkohol von vornherein so stark zu oxydieren, dass kein unveränderter Alkohol dabei übrig blieb, selbst auf die Gefahr hin, dass bei zu starker Oxydation ein Teil verbrennen sollte. Die Lösung des Kaliumbichromates wurde doppelt so stark gemacht und ebenso auch die Schwefelsäure verdoppelt.

Im übrigen wurde genau nach Methode I verfahren. Durch diese Änderung erhielt ich sofort ein reines bei 93—94 $^0/_{12}$ mm siedendes Keton, das anfangs in der Durchsicht bei dickeren Schichten schwach grünlich aussah, nach längerem Stehen am Lichte aber ganz farblos wurde und ein nach Rautenöl riechendes Öl bildete.

Die Ausbeute des reinen Ketons betrug 50% des angewandten sek. Alkohols.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

0,1578 Substz.: 0,4556 CO_2, 0,167 H_2O

$C_{10}H_{20}O$ Ber. C 78,52 H 11,98

Gef. C 78,73 H 11,84

1. Spezifisches Gewicht bei 20°:

Gewicht des Pyknometers + Substz.: 12,2172 g

» » » 7,5244 »

Subtz.-Gew. . . . . 4,6938 g

Wassergewicht des Pyknometers (20°) = 5,4264 g

$d^{20} = 0{,}8650$

2. Polarisation: $\alpha_{D^{20}} = +5^0\,6' = +5{,}10^0$

Nach der Formel Spez. Drehung: $[\alpha]_{D^{20}} = \frac{\alpha}{l \cdot d}$

l Länge = des Rohres = 1 dm

also $[\alpha]_{D^{20}} = +5{,}89^0$.

3. Brechungsvermögen bei 20°[1]).

Abgelesener Winkel $i_{20} = 46^0\ 51'$

Berechnete Brechung $n_{D20} = 1{,}4496$.

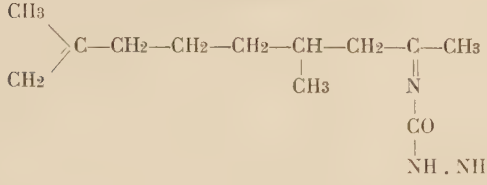
Molekulares Brechungsvermögen berechnet nach der Formel von *Lorenz-Lorentz*: $M_D = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{d} \cdot P$

wobei P = Molekulargewicht der Substanz

M_{D20} Gefunden: 52,21

M_{D20} Berechnet: 52,60 (mit 1 Doppelbindung).

Semicarbazon



Salzsaures Semicarbazid wurde in möglichst wenig Wasser gelöst und die mol. Menge Keton und soviel Alkohol hinzugefügt, dass gerade Lösung eintrat. Nach Zusatz mol. Mengen festen Kaliumacetats liess ich die Lösung über Nacht stehen und goss sie am nächsten Tag in viel Wasser. Jetzt schied sich das Semicarbazon krystallinisch aus, es wurde aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, bis es den konstanten Schmelzpunkt 82—83° zeigte.

Es bestand aus weissen glänzenden Blättchen, welche in gewöhnlichem Alkohol und Methylalkohol sehr leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich waren.

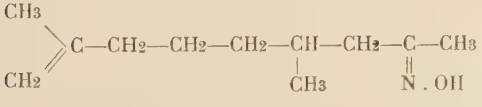
Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0,129 Substz.: 21,7 ccm N (19°, 738 mm)

$C_{12}\ H_{23}\ N_3\ O$ Ber. N 18,69

Gef. N 18,76

Oxim



[1]) Von Herrn stud. phil. C. Liechtenhahn ausgeführt.

Eine wässerige Lösung von 6 gr salzsaurem Hydroxylamin wurde mit der berechneten Menge Soda neutralisiert, 10 gr Keton dazugefügt und dann soviel Alkohol, dass das Keton vollständig sich löste. Die Vermutung, dass das Oxim nach einiger Zeit in fester Form aus der Lösung selbst oder beim Eingiessen in Wasser ausfallen sollte, bestätigte sich nicht, es entstand nur ein Öl. Deshalb wurde die Flüssigkeit längere Zeit auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt, jedoch gab dies keinen festen Körper, sondern immer nur ein Öl.

Es wurde durch Äther ausgezogen, der Äther getrocknet, verjagt und der Rückstand unter verminderten Druck destilliert. Unter 11 mm Druck ging bei 133,5—134° eine farb- und geruchlose Flüssigkeit über. Es war das Oxim, welches sich wieder in das Keton zurückverwandeln liess, wenn es mit Säuren gekocht wurde.

Stickstoffbestimmung des Oxims:

0,1489 Substanz: 10,5 ccm N (18° 737 mm)

$C_{11} H_{21} NO$ Ber. N 7,66

Gef. N 7,84

Versuch aus dem Keton Wasser abzuspalten.

Es wurde versucht, aus dem Keton durch Wasserabspaltung eine cyclische Verbindung herzustellen, indem das Keton einmal mit 20 %iger Schwefelsäure und der zur Lösung nötigen Menge Alkohol, das andere Mal mit Essigsäureanhydrid 12 Stunden auf freier Flamme am Rückflusskühler gekocht wurde. Beide mit Wasser verdünnt und die zweite Probe mit Wasserdampf übergetrieben, gaben nach dem Ausäthern und der weiteren üblichen Behandlung mit Sodalösung bei der Destillation unverändertes Keton zurück.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Citronellal liefert mit Grignards Reagenz einen sekundären Alkohol.
2. Mit Bromwasserstoff entsteht daraus ein Monobromid und ein Dihydrobromid.
3. Mit Essigsäureanhydrid bildet sich der Essigsäureester.
4. Beim Kochen mit 10 oder 20 %iger Schwefelsäure entsteht daraus ein Glycol.
5. Mit Chromsäure wird der sekundäre Alkohol zu einem Keton oxydiert.
6. Dies setzt sich mit Semicarbazid zu einem Semicarbazom um.
7. Mit Hydoyxlamin entsteht ein Oxim.

Lebenslauf.

In Wurchow in Preussen am 20. August 1874 als Sohn des Pastors Carl Splittgerber geboren, besuchte ich: „Immanuel Splittgerber," bis zu meinem 10. Lebensjahre die Schule meines Heimatsortes und kam Ostern 1884 auf das Gymnasium zu Neustettin, welches ich im Herbst 1892 mit dem Zeugnis der Berechtigung zum einjährig-freiwilligen Militärdienst verliess, um mich dem Apothekerberuf zu widmen. Nach dreijähriger Lehrzeit bei Herrn Apothekenbesitzer Dr. Hausmann in Bremen machte ich mein Apothekergehilfenexamen und war dann in verschiedenen Städten Deutschlands $3^1/_2$ Jahre als Pharmaceut tätig. Nach dieser Zeit wandte ich mich im Sommersemester 1899 zum pharmaceutischen Studium nach Halle, wo ich ein Semester blieb und dann im Herbst nach München ging. Hier machte ich im Sommersemester 1901 meine pharmaceutische Approbationsprüfung und studierte darauf noch dort ein Semester Chemie. Zu Anfang des Sommersemesters 1902 kam ich dann nach Basel, wo ich im Laboratorium II zuerst organisch-präparativ arbeitete und dann unter Leitung von Herrn Professor Rupe meine Dissertationsarbeit machte.

Ich hörte die Vorlesungen folgender Herren Professoren:

In Halle: Professor: Volhard, Döbner, Dorn, Klebs.

In München: Professor: v. Bæyer, Hilger, Röntgen, Göbel.

In Basel: Professor: Nietzki, Kahlbaum, Rupe, Hagenbach-Bischoff, Fischer.